

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**PRISCILA SCHULTZ MÜLLER**



**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA**

**CURITIBA**

**2011**

**PRISCILA SCHULTZ MÜLLER**

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dra. Agnes de Paula Scheer

Co-orientadora: Prof. Dra. Sônia Faria Zawadzki

**CURITIBA**

**2011**

**PRISCILA SCHULTZ MÜLLER**


**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. AGNES DE PAULA SCHEER  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. ROBERTO PONTAROLO  
Setor de Ciências da Saúde, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. LYS MARY BILESKI CÂNDIDO  
Campus Francisco Beltrão, UTFPR

Curitiba, 03 de junho de 2011.

*Aos meus pais Hellmuth e Cléia,  
ao meu irmão Guilherme,  
ao meu amor Gustavo.*

*Por estarem sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando...*

*Com amor  
Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre presente em minha vida, e tornar tudo possível.

Aos meus pais Hellmuth e Cléia que, com muito carinho, dedicação e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida, por me incentivarem com muito amor para que meus desejos e planos se realizassem e por sempre terem acreditado em mim.

Ao meu irmão Guilherme, pelo carinho, apoio, incentivo e por tantos momentos compartilhados juntos.

Ao Gustavo pelo amor, carinho, paciência, companheirismo, por sempre estar me incentivando e ajudando.

À minha orientadora professora Dr<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer pela dedicação, suporte e oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

À minha co-orientadora professora Dr<sup>a</sup> Sônia Faria Zawadzki pelas trocas de idéias, paciência, grande colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A Lílian Cocco pela amizade, pelo apoio e pela enorme contribuição com sugestões relevantes no desenvolvimento deste trabalho.

A Mitsuco pelas sugestões nas análises junto ao Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos – LACAUTets.

A Rosângela pela ajuda e paciência durante as análises no microscópio eletrônico junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

A prof. Dra. Maria Rita por disponibilizar o *spray dryer* e ao Clayton pelo suporte e auxílio no início do trabalho junto ao Laboratório de Biopolímeros – BIOPOL.

Ao prof. Dr. Marco Aurélio por disponibilizar o DSC e o TG e ao doutorando Rafael pelo apoio e sugestões nas análises térmicas, junto a Universidade Positivo.

À Elisiane e ao Rodrigo pela ajuda nas análises no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR.

Ao estudante de graduação Caio Fernandez Cordeiro e a estagiária do EMULTEC (Laboratório de Emulsões) Caroline pela ajuda nos trabalhos experimentais.

A colega Grece (Labpol – Laboratório de polímeros sintéticos) pela atenção e ensinamentos sobre coacervação.

Aos fornecedores das matérias-primas para realização deste trabalho: Cutrale; National Starch; Cargill e Nutrimental.

Aos demais colegas da POSALIM pela amizade e companhia ao longo do desenvolvimento do trabalho.

As grandes amizades que sempre me acompanham. Em especial, a Tatiane Akemi Jó, que me incentivou a fazer o mestrado.

Aos professores Dr. Marcos Lúcio Corazza e Dr. Itamar Francisco Andreazza por aceitarem participar da banca de qualificação e por avaliarem o trabalho contribuindo para melhorá-lo.

Aos professores Dr. Roberto Pontarolo e Dra. Lys Mary Bileski Cândido pela participação na banca de defesa com contribuições e sugestões para o trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todos que de maneira direta ou indireta me auxiliaram neste trabalho, muito obrigada.

*"A maior recompensa do nosso trabalho  
não é o que pagam por ele, mas aquilo  
em que ele nos transforma."  
John Ruskin*

*"Melhor que tudo é aprender; o dinheiro pode ser perdido ou roubado,  
a saúde e a força podem faltar, mas aquilo que você coloca na sua  
mente será para sempre seu."  
Louis L'amou*

## RESUMO

A grande produção de laranjas no mundo e particularmente no Brasil faz com que os subprodutos do seu processamento tenham alto valor comercial. Dentre eles, tem-se, por exemplo, o óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio, que constitui matéria prima de grande valor na indústria de aromatizantes, podendo ser utilizado para reforçar o aroma de laranja em sucos. O óleo essencial de laranja apresenta alta volatilidade e sensibilidade à oxidação pelo efeito de temperatura, luz e oxigênio. A técnica de microencapsulação permite o aumento do tempo de vida útil de compostos voláteis presentes durante o processamento e a estocagem de produtos alimentícios e cosméticos. No presente trabalho foi estudada a viabilidade do uso da microencapsulação de óleo essencial de laranja através de dois métodos. Um deles pela secagem por *spray dryer*, utilizando a maltodextrina e amido modificado e o segundo pelo método de microencapsulação por coacervação, o qual foi realizado com alginato de sódio. Pelas análises morfológicas as micropartículas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtidas por *spray dryer* e com alginato de sódio obtidas por coacervação apresentaram superfície lisa e homogênea. As de maltodextrina e amido modificado por *spray dryer* apresentaram granulometria média de 1,02  $\mu\text{m}$  e as de alginato de sódio por coacervação de 780 $\mu\text{m}$ . Pela análise termogravimétrica verificou-se um aumento da estabilidade termo-oxidativa do óleo pela presença da microcápsula polimérica. Pela análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) observou-se um evento endotérmico por volta de 183°C para o óleo essencial de laranja puro. Pela difração de raios-X observou-se que as amostras não cristalizaram. A determinação do teor do óleo essencial de laranja microencapsulado foi obtida por método adaptado por extração em *headspace* acoplada a cromatógrafo a gás. As eficiências de encapsulação foram superiores a 99 % para ambos os métodos. As micropartículas com amido modificado e maltodextrina, mesmo após 10 meses armazenados, mantiveram as concentrações de óleo essencial estáveis. As microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  na concentração de 1% e secas em estufa após 5 meses mantiveram o teor de óleo essencial retido.

Palavras-chave: coacervação simples, *spray drying*, maltodextrina, amido modificado, alginato de sódio, estabilidade termo-oxidativa, micropartículas.



**ABSTRACT**

The great orange production worldwide turns the byproducts of the orange processing industry to be of high commercial value. One of the greatest technological hurdles regarding the orange essential oil is its preservation during processing and storage, since the majority of its components are sensitive to oxidation due to temperature, light and oxygen, besides being highly volatile. Microencapsulation allows the protection of volatile compounds during processing and storage of foods and cosmetics. In this study, the orange essential oil was micro-encapsulated by spray drying, using maltodextrin and modified starch as carriers, and also by coacervation, using sodium alginate. The influence of the different methods and different carriers on the microparticles characteristics was investigated. Results show that the microparticles presented a flat and homogeneous surface. The microparticles of spray drying process using maltodextrin and modified starch as carriers showed an average size of 1.02  $\mu\text{m}$  and the microparticles by coacervation, using sodium alginate, showed an average size of 780  $\mu\text{m}$ . An increase in the thermo-oxidative oil stability was observed. By the Differential Scanning Calorimetry curve was observed a thermal endothermic event about 183°C for the essential oil. For quantifying the micro-encapsulated orange essential oil, a method based on headspace extraction coupled with a gas chromatograph was used. The encapsulation efficiencies were above 99% for both methods and the stability of the oil remained the same after ten and five months for the microparticles of spray drying process using maltodextrin and modified starch and microparticles by coacervation using sodium alginate and  $\text{CaCl}_2$  1 %, respectively.

**Keywords:** simple coacervation, spray drying, maltodextrin, modified starch, sodium alginate, thermo-oxidative stability, microparticles.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura do <i>d</i> -limoneno (FERRARINI, 2008).	22
Figura 2 - Decomposição do <i>d</i> -limoneno (FILHO, 1999).	22
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas (SILVA <i>et al.</i> , 2003).	24
Figura 4 – Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação (SUAVE <i>et al.</i> , 2006).	30
Figura 5 - Reação de obtenção do amido de milho modificado com octenilsuccinato.	33
Figura 6 - Estrutura química do alginato de sódio (HORST, 2009).	35
Figura 7 - Representação da estrutura dos meros dos ácidos $\beta$ -D-manurônico (a), $\alpha$ -L-gulurônico (b) e do polímero natural alginato (c) (ERTESVÁG; VALLA, 1998).	35
Figura 8 - Modelo “caixa de ovo” para a formação do gel de alginato com íons cálcio (ERTESVÁG; VALLA, 1998).	36
Figura 9 - Esquema da instalação de secagem por atomização (VALDUGA <i>et al.</i> , 2003).	44
Figura 10 - Diagrama do sistema de preparação de microcápsulas (YOO <i>et al.</i> , 2006).	45
Figura 11– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microesferas com óleo essencial de laranja, de amido modificado e maltodextrina por spray drying (amostra A1), (a) 600x e (b) 1500x.	52
Figura 12– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio obtidas por <i>spray dryer</i> (amostra A2) (a) 250X, (b) 800X, (c) 1500X.	53
Figura 13– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio obtidas por atomização, 1500X (amostra B).	53
Figura 14- Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microcápsulas de alginato de sódio com óleo essencial de laranja pelo processo de coacervação (a) com 0,5% (amostra C1), (b) 1% de CaCl <sub>2</sub> (amostra C2).	54
Figura 15 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microcápsulas de alginato de sódio com óleo essencial de laranja pelo processo de coacervação com 1% CaCl <sub>2</sub> e secas em estufa a 30°C (amostra C3) (a) 142x, (b) 110x.	55
Figura 16– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, da face interna das microcápsulas do óleo essencial de laranja com alginato de sódio, por coacervação com 1% CaCl <sub>2</sub> e secas em estufa a 30°C (amostra C3), (a) 1500x e (b) 3000x.	56
Figura 17 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio secas no liofilizador (amostra C4).	56
Figura 18– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio secas no dessecador a vácuo (amostra C5) (a) 600X, (b) 800X.	57
Figura 19 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, da face interna da micropartícula de alginato de sódio, coberta com uma película de amido modificado e seca no dessecador a vácuo (amostra C6) (a) 60X, (b) 800X, (c) face interna, 30X.	57
Figura 20 – Distribuição granulométrica obtida para as microesferas de maltodextrina e amido modificado com óleo essencial de laranja, por <i>spray dryer</i> .	58
Figura 21 - Microscopia óptica das microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas, reticuladas com CaCl <sub>2</sub> 1,0% e secas em estufa (amostra C3).	59

Figura 22 - Microscopia óptica das microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas, reticuladas com $\text{CaCl}_2$ 1,0% e secas em liofilizador (amostra C4). ....	60
Figura 23 - Microscopia óptica das microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtido por <i>spray dryer</i> (amostra A1). ....	60
Figura 24 - Curva termogravimétrica de óleo essencial de laranja puro em atmosfera de ar sintético. ....	62
Figura 25 - Curva termogravimétrica de amido modificado puro em atmosfera de ar sintético. ....	63
Figura 26 - Curva termogravimétrica de maltodextrina pura em atmosfera de ar sintético. ....	64
Figura 27 - Curva termogravimétrica de alginato de sódio puro em atmosfera de ar sintético. ....	65
Figura 28 - Curva termogravimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtida por <i>spray dryer</i> (amostra A1) em atmosfera de ar sintético. ....	66
Figura 29 - Curva termogravimétrica de microesferas de maltodextrina e amido modificado obtida por <i>spray dryer</i> (amostra A1B) em atmosfera de ar sintético. ....	67
Figura 30 - Curva termogravimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por <i>spray dryer</i> (amostra A2) em atmosfera de ar sintético. ....	68
Figura 31 - Curva termogravimétrica de microesferas de alginato de sódio obtida por <i>spray dryer</i> . ....	69
Figura 32 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 0,5% (amostra C1) em atmosfera de ar sintético. ....	70
Figura 33 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 0,5% (amostra C1B) em atmosfera de ar sintético. ....	71
Figura 34 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 2,0% ....	72
Figura 35 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 2,0% (amostra C2B) em atmosfera de ar sintético. ....	73
Figura 36 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% ....	74
Figura 37 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% (amostra C3B) em atmosfera de ar sintético. ....	75
Figura 38 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% in natura (sem secagem).....	76
Figura 39- Curva calorimétrica de óleo essencial de laranja puro em atmosfera de nitrogênio.....	79
Figura 40- Curva calorimétrica de (a) microesferas de óleo essencial de laranja com amido modificado e maltodextrina obtidas pelo método de <i>spray dryer</i> (amostra A1) em atmosfera de nitrogênio, (b) microesferas de amido modificado e maltodextrina obtidas pelo método de <i>spray dryer</i> (amostra A1B) em atmosfera de nitrogênio e (c) mistura física de amido modificado e maltodextrina em atmosfera de nitrogênio. ....	80

Figura 41 - Curva calorimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de <i>spray dryer</i> (amostra A2) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio.....	81
Figura 42 - Curva calorimétrica de microesferas de alginato de sódio obtidas pelo método de <i>spray dryer</i> (amostra A2B) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio.....	82
Figura 43 - Curva calorimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação adaptada com atomização em atmosfera de nitrogênio (a) com óleo essencial de laranja (amostra B), (b) sem óleo essencial de laranja (amostra BB). ....	83
Figura 44 - Curva calorimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% (amostra C3) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio. ....	84
Figura 45– Curva calorimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% (amostra C3B) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio.....	85
Figura 46– Curva calorimétrica de (a) microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com $\text{CaCl}_2$ 1,0% e colocadas em banho de amido modificado (amostra C6) em atmosfera de nitrogênio e (b) mistura física de óleo essencial de laranja, alginato de sódio e amido modificado em atmosfera de nitrogênio. ....	86
Figura 47– Difrátogramas para amostras obtidas por: <i>spray drying</i> – com amido modificado e maltodextrina - (a) microcápsulas com OE (amostra A1), (b) microcápsulas controle (amostra A1B) - e por coacervação – com alginato de sódio - (c) microcápsulas controle (C3B) e (d) microcápsulas com OE (C3). ....	87
Figura 48– Curvas analíticas preparadas a partir de soluções padrão de óleo essencial de laranja. (a) Na faixa de concentração entre 1,0 e 17,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ analisados por CG. Para doseamento do teor do OE microencapsulado com maltodextrina e amido modificado por <i>spray dryer</i> . (b) Na faixa de concentração de 28,0 a 51,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ analisados por CG. Para doseamento do teor de OE microencapsulado com alginato de sódio por coacervação.....	88

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Propriedades do limoneno.....	23
Tabela 2 - Etapas dos métodos de encapsulação.....	25
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do uso da técnica de <i>spray drying</i> .....	28
Tabela 4 – Métodos para obtenção das micropartículas.....	42
Tabela 5 – Principais componentes do óleo essencial de laranja. ....	51
Tabela 6 - Parâmetros termogravimétricos do óleo essencial de laranja puro, dos polímeros puros e das micropartículas.....	61
Tabela 7 – Temperatura de pico para as análises de DSC do óleo essencial de laranja puro, das micropartículas e das misturas físicas dos polímeros.....	78
Tabela 8 – Teor do óleo essencial nas micropartículas. ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS

CG: cromatografia a gás

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTG: análise termogravimétrica diferencial

ED: equivalente de dextrose

MEV: microscopia eletrônica de varredura

OE: óleo essencial

TG: análise termogravimétrica

m/m: massa do soluto pela massa da solução

m/V: massa do soluto pelo volume da solução

V/V: volume do soluto pelo volume da solução

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>20</b>
2.1 ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA .....	20
2.2 MICROENCAPSULAÇÃO .....	23
2.2.1 Tecnologias de Microencapsulação .....	25
2.2.1.1 <i>Spray drying</i> .....	26
2.2.1.2 Coacervação .....	28
2.2.2 Encapsulantes .....	31
2.2.2.1 Maltodextrina .....	31
2.2.2.2 Amido modificado .....	32
2.2.2.3 Alginato de sódio .....	34
2.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) .....	37
2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	38
2.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS .....	39
2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	39
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1. MATERIAL .....	40
3.2 MÉTODOS .....	41
3.2.1 Análise do OE de laranja por cromatografia a gás .....	41
3.3 MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA .....	41
3.3.1 Microencapsulação do OE de laranja através do método de <i>spray drying</i> .....	43
3.3.2 Microencapsulação do OE de laranja através do método de coacervação empregando alginato de sódio .....	44
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS .....	46
3.4.1 Estudo morfológico e de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	46
3.4.2 Análise granulométrica das micropartículas .....	46
3.4.3 Estudo da estabilidade termo-oxidativa pela técnica de análise térmica .....	47
3.4.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DTG) .....	47
3.4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	47

3.4.4 Difração de Raios-X .....	48
3.4.5 Determinação do teor de OE microencapsulado .....	48
3.4.5.1 Parâmetros do <i>headspace</i> .....	48
3.4.5.2 Preparo da amostra .....	49
3.4.5.3 Cromatografia a gás (CG) com o espectômetro de massa acoplado .....	49
3.4.5.4 Curva analítica pelo método da padronização externa .....	49
3.4.5.5 Determinação da Eficiência da Encapsulação (%EE) .....	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
4.1 DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO ÓLEO ESSENCIAL .....	51
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	52
4.3 GRANULOMETRIA À LASER .....	58
4.4 ANÁLISES TÉRMICAS .....	61
4.4.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	61
4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC .....	78
4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	87
4.6 QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL NAS MICROPARTÍCULAS .....	88
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como grande produtor mundial de óleos essenciais (OE). A posição do Brasil deve-se à produção de OE de cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos. As frutas cítricas são as mais cultivadas no mundo, e a laranja a principal delas. A produção de laranjas e a industrialização do suco estão concentradas em quatro países, sendo o Brasil o primeiro deles, respondendo por um terço da produção mundial da fruta e quase 50% do suco fabricado (BIZZO *et al.*, 2009).

Os óleos essenciais, também conhecidos como óleos voláteis, óleos etéreos ou simplesmente essências, são definidos pela International Standard Organization (ISO) como produtos obtidos de várias partes das plantas e por expressão dos pericarpos de frutos cítricos. São misturas complexas líquidas de substâncias voláteis, lipofílicas, odoríferas (BRITO; VITTI, 2003).

Na indústria alimentícia são utilizados para aromatizar os produtos e se configuram como uma das maiores preocupações e um grande desafio, devido à sua essencial importância, na aceitação dos produtos pelos consumidores.

O mercado mundial de OE gira em torno de US\$ 15 milhões/ano, apresentando crescimento aproximado de 11% ao ano. O Brasil aparece entre os principais países fornecedores, para a União Européia, dos óleos essenciais de laranja e encontra-se entre os grandes exportadores internacionais. Considerando apenas o óleo de laranja, dos US\$ 62 milhões importados, 38% foram do Brasil. A exportação de OE de cítricos pelo Brasil, no período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, foi de aproximadamente 200.000 t. O OE de laranja foi responsável por 86% das exportações, sendo que o valor aproximado naquele período foi de US\$ 2/kg (BIZZO *et al.*, 2009).

O óleo essencial de laranja contém comprovadamente compostos com propriedades terapêuticas importantes, que pode aumentar ainda mais o interesse por parte dos consumidores (VALE *et al.*, 1999 e 2002).

Uma das grandes dificuldades tecnológicas em relação a este ingrediente é a sua preservação durante o processamento e a estocagem, pois grande parte dos componentes é sensível ao calor e à oxidação, e altamente volátil. O óleo pode apresentar uso limitado para algumas aplicações pelas condições encontradas no

meio. Estes óleos podem reagir com outros componentes da formulação alterando suas propriedades (GARGANO, 2007).

Entre as várias estratégias empregadas para prolongar a estabilidade dos óleos essenciais, destaca-se a microencapsulação. Esta estratégia tem por objetivo encapsular sólidos ou líquidos dentro de matrizes ou sistemas reservatórios poliméricos (WATTS *et al.*, 1990).

Apesar da grande variedade de produtos encapsulados disponíveis no mercado de produtos farmacêuticos e cosméticos, a encapsulação tem encontrado, até o momento, relativamente pouco espaço na indústria de alimentos. No entanto, deve-se considerar que muitos compostos de grande impacto mercadológico na indústria de alimentos, como os aromas e corantes naturais, são altamente degradáveis, perdendo suas propriedades de interesse e, conseqüentemente, seu valor de mercado. Com base nos resultados dos trabalhos de Reineccius (1995) e Bertolini *et al.* (2001) indicando que as técnicas de encapsulação podem proteger esses compostos, aumentando consideravelmente sua estabilidade, considerá-se que a encapsulação tem alto potencial para expandir mercados destes produtos de altos valores agregados.

Neste trabalho, o óleo essencial de laranja foi microencapsulado pelos processos de coacervação e *spray drying*, visando aumentar a estabilidade oxidativa durante o processamento e a estocagem. Determinou-se a composição deste óleo e para avaliar a eficiência do encapsulamento adaptou-se um método de extração e de determinação do teor do óleo microencapsulado. Comparou-se as características morfológicas do material de parede, a granulometria e as propriedades de cristalinidade das micropartículas com amido modificado e maltodextrina e com alginato de sódio. Através da análise térmica determinou-se a decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa das amostras.

Neste trabalho, conforme a literatura, para a caracterização das micropartículas as seguintes propriedades e as respectivas técnicas foram utilizadas: estrutura geral externa (microscopia eletrônica); estrutura fina (raios-X e análise térmica); tamanho e distribuição do tamanho das partículas (microscopia eletrônica e granulometria a laser); composição do agente encapsulante e do encapsulado (análise térmica e cromatografia).

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: objetivos geral e específicos para a realização deste trabalho; no estado da arte tem-se um

levantamento bibliográfico sobre a composição do óleo essencial de laranja, as tecnologias de microencapsulação e os agentes encapsulantes aplicados; relaciona-se os materiais e equipamentos utilizados; descreve-se as metodologias desenvolvidas; observa-se os resultados obtidos e discussões analisadas e apresenta-se as referências consultadas.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Microencapsular, pelos processos de coacervação e *spray drying*, o óleo essencial de laranja, visando o aumento da estabilidade oxidativa deste produto.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição do óleo essencial de laranja por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massa.
- Obter as micropartículas poliméricas contendo óleo essencial de laranja pelo método do *spray drying* e pelo método de coacervação, comparando a eficiência do encapsulamento com a adaptação de um método de extração e de determinação do teor do óleo microencapsulado.
- Através da análise térmica determinar a decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa das amostras.
- Verificar as propriedades de cristalinidade das micropartículas.
- Realizar um estudo granulométrico, morfológico e de superfície das micropartículas.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1 ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

Os óleos essenciais de cítricos são encontrados em glândulas localizadas na superfície da casca de frutas e os processos de extração mais comuns são: destilação por arraste a vapor e prensagem a frio (SANTOS *et al.*, 2003).

A destilação por arraste a vapor apresenta vários inconvenientes, entre eles a degradação térmica, facilidade de oxidação e o alto consumo de energia.

O processo de prensagem a frio é o processo mais utilizado pela indústria de óleos essenciais. As cascas das laranjas são prensadas para extração do óleo essencial, a seguir é efetuada uma centrifugação para separação e obtenção de óleo puro e se apresenta límpido, de cor amarelo-escuro, com um aroma forte característico e amargo. O óleo essencial de laranja, extraído do pericarpo do fruto, é um subproduto da indústria do suco e seu rendimento na extração é de 0,4% (SANTOS *et al.*, 2003; BIZZO *et al.*, 2009).

O Brasil é responsável por um terço da produção mundial de laranja, quase 50% do suco fabricado e um dos principais exportadores internacionais dos óleos essenciais de laranja. Com tamanha produção, mesmo seus subprodutos, como o óleo, a pectina e as cascas secas, têm um grande mercado nas indústrias de alimentos e de bebidas (BIZZO *et al.*, 2009).

Portanto de grande interesse científico e comercial, este óleo tem grande aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Pode ser usado diretamente para dar sabor em bebidas, balas, sorvetes e outros alimentos, e na fabricação de medicamentos e cosméticos. Há, ainda, subprodutos deste óleo essencial, que são obtidos com a remoção de compostos oxidáveis, como o *d*-limoneno, e mediante a concentração das frações aromáticas (SANTOS *et al.*, 2003).

O óleo de laranja é uma mistura complexa que pode conter até 300 diferentes compostos químicos que se dividem em duas frações, a não volátil composta principalmente por carotenóides, flavonóides e coumarinas; e a volátil composta por aldeídos; cetonas; hidrocarbonetos terpênicos, como limoneno, mirceno e valenceno; álcoois, como linalol, e ésteres. Devido à composição do óleo essencial de laranja, este apresenta baixa solubilidade em água e alta tendência à autooxidação. A fração volátil dos óleos cítricos, em geral, representa de 94 a 98% do

óleo total e consiste de mais de 100 compostos, muitos dos quais estão presentes somente em traços. A época e o local de coleta, a forma de cultivo, as condições climáticas, a idade do material vegetal, o período e as condições de armazenamento podem influenciar na composição do óleo essencial (SANTOS *et al.*, 2003).

O *d*-limoneno é o componente majoritário dos óleos das cascas de laranja, sendo a prevenção da desidratação e a inibição de crescimento microbiano suas funções naturais nos vegetais. Atingindo concentrações de 90 a 96% (m/m). Além das suas propriedades inseticidas reconhecidas, do efeito sedativo, miorrelaxante e ansiolítico (VALE *et al.*, 1999 e 2002; GARGANO, 2007) o *d*-limoneno é usado como componente aromático e para dar sabor, sendo usado na obtenção de sabores artificiais como menta e hortelã, na fabricação de doces, balas e gomas de mascar (SANTOS *et al.*, 2003).

O *d*-Limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno, ou 1-metil-4-prop-1-en-2-il-cyclohexeno (nomenclatura IUPAC), cuja massa molecular é de 138 g/gmol e fórmula molecular média é  $C_{10}H_{16}$  (Figura 1), é um hidrocarboneto, pertence à classe dos monoterpenos monocíclicos, oligômeros do isopreno ( $C_5H_8$ ). É uma molécula quiral, e sua ocorrência biológica natural se dá sempre sob uma das formas enantioméricas. As frutas cítricas fornecem o *d*-limoneno ((+)-limoneno), que também é conhecido quimicamente como o enantiômero-(R). (+)-limoneno, o sinal + refere-se ao comportamento que esse enantiômero do limoneno apresenta quando exposto à luz plano-polarizada, desvia a luz polarizada no sentido horário, por isso o símbolo (+). *D*-limoneno, a letra "*d*" significa o mesmo que o símbolo (+), vem da palavra "dextrógiro", que significa "desvia a luz polarizada para a direita". Por possuir um centro quiral, ou seja, um carbono assimétrico, apresenta isomeria óptica. Portanto, existem dois isômeros ópticos: o *D*-limoneno e o *L*-limoneno. A nomenclatura IUPAC correta é *R*-limoneno e *S*-limoneno, porém se emprega com mais frequência os prefixos *D* e *L* ou  $\alpha$  e  $\beta$  (PAKDELA *et al.*, 2001).

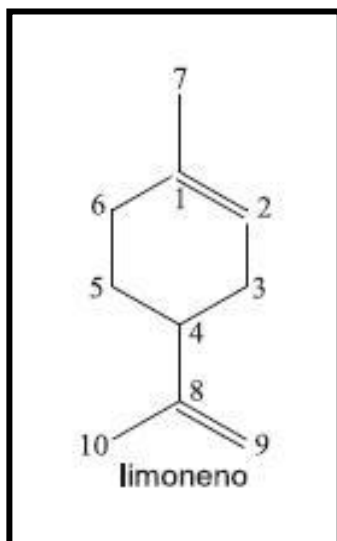


Figura 1- Estrutura do *d*-limoneno (FERRARINI, *et al.*, 2008).

Pela elevada quantidade de *d*-limoneno no óleo, a sua oxidação é um fenômeno que não se deve desprezar, uma vez que pode afetar em muito a qualidade do produto. A decomposição do *d*-limoneno leva à formação de subprodutos terpênicos que inviabilizam o uso do óleo como aromatizante (FILHO, 1999). A reação pode ser representada de acordo com a Figura 2.

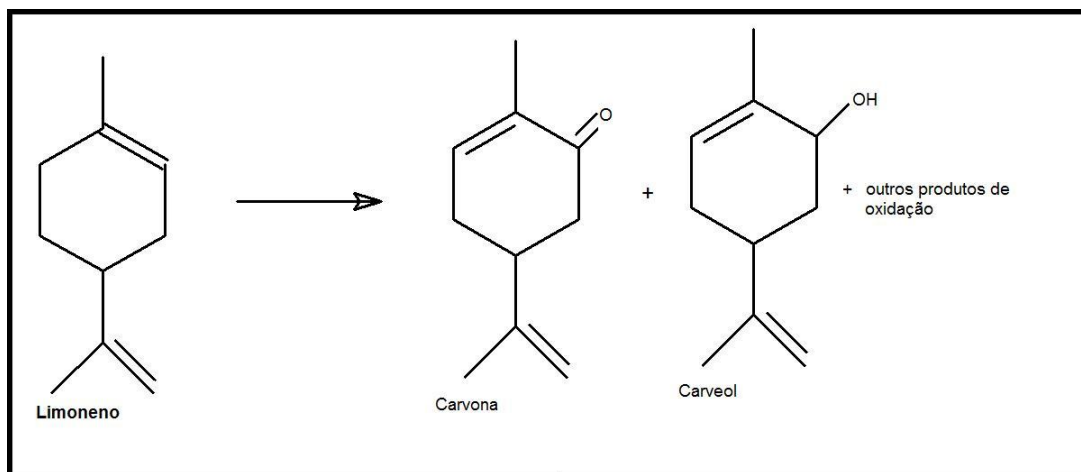


Figura 2 - Decomposição do *d*-limoneno (FILHO, 1999).

A determinação se o óleo está ou não oxidado pode ser por análise sensorial e/ou combinada com a análise instrumental, sendo que os produtos da oxidação são descritos muitas vezes como sendo de sabor mentolado ou lenhoso (MELO *et.al.*, 1997).

Propriedades adicionais do limoneno estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do limoneno

Ponto de ebulição (a 763 mmHg)	175,5 - 176 °C
Pressão de vapor	a 14 °C 1 mm Hg
	a 20 °C 2 mmHg
	a 40,4 °C 5 mmHg
Densidade	0,84 kg/litro

FONTE: FILHO, 1999.

Recomenda-se não expor o limoneno ao calor excessivo ou ao fogo, sendo que este composto pode ainda reagir com agentes oxidantes fortes, gerando calor (MELO *et al.*, 1997).

## 2.2 MICROENCAPSULAÇÃO

A microencapsulação transforma um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações; solucionando limitações no emprego de ingredientes alimentícios, visto que pode suprimir ou atenuar aromas indesejáveis, reduzir a volatilidade e a reatividade além de aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas, como na presença de luz, oxigênio e pH extremos (TRINDADE *et al.*, 2008).

A encapsulação baseia-se na preparação de uma emulsão entre o composto a ser encapsulado e o agente de encapsulação, seguido da secagem da emulsão. As micropartículas, compostas por um polímero como material de parede e um material ativo chamado de núcleo, são geralmente empregadas para melhorar a eficiência do material ou criar novas aplicações. Elas têm a capacidade de modificar e melhorar a aparência e as propriedades de uma substância (SANTOS *et al.*, 2003).

De acordo com o seu tamanho, as cápsulas são classificadas como micropartículas entre 1 e 1000 µm, ou nanopartículas entre 10 a 1000 nm. Apresentam diversas formas, dependendo dos materiais e métodos usados para sua obtenção (SILVA *et al.*, 2003).

As micropartículas podem ser microcápsulas ou microesferas. As microcápsulas (Figura 3) mononucleares são formadas por um núcleo, enquanto que as polinucleares são formadas por vários núcleos contendo o ingrediente ativo e uma parede polimérica que confina o ingrediente ativo, controla sua liberação e

protege o material de efeitos nocivos. As microsferas são sistemas matriciais nos quais o ingrediente ativo se encontra uniformemente disperso e/ou dissolvido numa rede polimérica. As microesferas podem ser homogêneas ou heterogêneas conforme a substância ativa se encontre no estado molecular (dissolvido) ou na forma de partículas (suspensão).

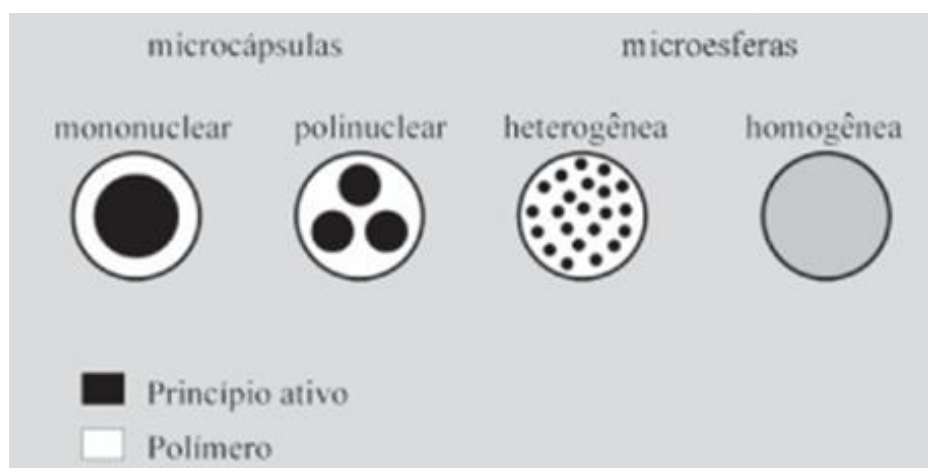


Figura 3 – Representação esquemática da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas (SILVA *et al.*, 2003).

A disposição do núcleo (único ou múltiplo) depende, principalmente, da natureza do material de recheio e do método escolhido para a fabricação das micropartículas (SILVA *et al.*, 2003).

Em geral, pelo processo por *spray drying* obtêm-se microsferas e pelo método da coacervação obtêm microcápsulas, portanto foram estes os termos adotados para cada uma destas metodologias no decorrer deste trabalho e quando tratado de forma genérica, referiu-se como micropartículas.

Os principais fatores que justificam o potencial de uso da microencapsulação na indústria alimentícia são: (i) reduzir a reatividade do material de núcleo com o ambiente; (ii) diminuir a velocidade de evaporação ou de transferência do material de núcleo para o meio; (iii) facilitar a manipulação do OE; (iv) mascarar sabores; (v) converter líquidos em sólidos; (vi) proteção em relação aos agentes atmosféricos (umidade, luz, calor e/ou oxidação); (vii) promover a diluição homogênea do material encapsulado em uma formulação alimentícia e (viii) auxiliar a dispersão de substâncias insolúveis em água em meios aquosos (SHAHIDI; HAN, 1993).

Os aromatizantes e/ou óleos essenciais normalmente são encapsulados com a finalidade de aumentar significativamente a sua vida de prateleira, uma vez que a



encapsulação pode prevenir a oxidação, a volatilização e a aglomeração destes, além de possibilitar a liberação controlada e a conversão de aromatizantes líquidos em sólidos (JACKSON; LEE, 1991).

### 2.2.1 Tecnologias de Microencapsulação

Várias técnicas têm sido empregadas na elaboração de micropartículas, tais como: *spray drying*, *spray cooling*, *coacervação*, extrusão, extrusão centrífuga, recobrimento em leito fluidizado, lipossomas, complexação por inclusão e nanoprecipitação (TRINDADE *et al.*, 2008).

A escolha do método de microencapsulação é orientada pelas propriedades (físicas e químicas) do material encapsulado, do encapsulante e pelo propósito da aplicação do ingrediente (DESAI; PARK, 2005; MADENE *et al.*, 2006). Na Tabela 2 são apresentadas as principais etapas envolvidas nos diferentes métodos de encapsulação.

Tabela 2 - Etapas dos métodos de encapsulação

<b>Processo de Encapsulação</b>	<b>Principais etapas na Encapsulação</b>
<b><i>Spray Drying</i></b>	a. Preparação de uma emulsão; b. Homogeneização do material ativo na emulsão; c. Atomização da emulsão; d. Desidratação da emulsão atomizada.
<b><i>Spray Cooling/ Spray Chilling/ Atomização</i></b>	a. Preparação da emulsão; b. Homogeneização da emulsão; c. Atomização da emulsão.
<b>Leito Fluidilizado</b>	a. Preparação da solução de recobrimento; b. Fluidização das partículas do ativo; c. Recobrimento das partículas do núcleo.
<b>Extrusão</b>	a. Preparação da solução fundida de recobrimento; b. Dispersão do material ativo na solução fundida; c. Resfriamento da mistura
<b>Liofilização/ <i>Freeze-drying</i></b>	a. Mistura do material ativo em uma solução de recobrimento; b. Resfriamento da solução; c. Secagem a vácuo da mistura congelada.
<b>Coacervação</b>	a. Formação de três fases químicas imiscíveis; b. Deposição do coacervado; c. Solidificação do coacervado.
<b>Inclusão molecular</b>	Preparação de complexos pela mistura ou moagem ou <i>spray drying</i> .

Fonte: adaptado de GOUIN, 2004; DESAI e PARK, 2005; MADENE *et al.*, 2006.

O método ideal de microencapsulação deve ser simples, reproduzível, rápido, fácil de transpor à escala industrial e pouco dependente das características de solubilidade da substância ativa a encapsular e do polímero a ser utilizado (SILVA *et al.*, 2003).

#### 2.2.1.1 *Spray drying*

O *spray-drying* é uma operação unitária através da qual uma solução ou emulsão é pulverizada numa corrente de gás quente para, instantaneamente, obter um pó. O gás habitualmente utilizado é o ar ou, mais raramente, um gás inerte como o nitrogênio. O líquido de alimentação pode ser uma solução, uma emulsão ou uma suspensão. Dependendo do material utilizado na alimentação e das condições da operação, a produção do pó pode atingir dimensões desde muito finas (10-50  $\mu\text{m}$ ) a partículas de grande dimensão (2-3 mm) (MARTÍNEZ, *et al.*, 2004).

O objetivo da atomização é o de criar uma superfície maior de transferência de calor entre o ar quente e o líquido, de forma a otimizar a transferência de calor e de massa. Quanto maior a temperatura, menor a dimensão das partículas. Para a mesma temperatura, o tamanho aumenta com o aumento da alimentação da amostra. No entanto, o tamanho das partículas aumenta quando tanto a viscosidade como a tensão superficial do líquido são elevadas (RISH, 1995).

O contato das partículas com o ar quente acontece com a atomização. Esta pode ser em co-corrente ou em contracorrente dependendo do atomizador. Em co-corrente a solução ou emulsão é alimentada na mesma direção da corrente de ar quente. A temperatura de alimentação varia geralmente entre 150-220°C, a evaporação acontece instantaneamente e as partículas secas são expostas a temperaturas moderadas (50-80°C) o que limita degradações térmicas (ROSENBERG *et al.*, 1990).

Existem diferentes tipos de atomizadores, diferindo na dimensão, forma de atomização e geometria do atomizador. Este é, normalmente, constituído por um orifício de descarga por onde o fluido escoia a alta pressão ou um disco animado de movimento rotativo originando uma força centrífuga; o orifício de descarga pode, ainda, ser de duplo fluxo embora não seja comum a sua utilização (REINECCIUS, 1988).

Quanto maior o teor de sólidos da emulsão a ser atomizada, menor o tempo necessário para formação das cápsulas, o que favorece a retenção dos voláteis. Outros fatores que afetam: teor de sólidos na alimentação ao atomizador; massa molar e concentração do óleo essencial; tipo e massa molar do encapsulante; velocidade e temperatura do ar de secagem e dimensão das gotículas atomizadas (REINECCIUS, 1988).

### **Condições de secagem**

Os principais fatores que devem ser otimizados são: temperatura de alimentação, temperatura de entrada de ar, e temperatura de saída de ar. De fato, a temperatura de alimentação modifica a viscosidade da emulsão e, assim, a sua capacidade de secar homogeneamente. Quando a temperatura de alimentação é baixa, a viscosidade aumenta e o tamanho das cápsulas deve diminuir, mas altas temperaturas podem causar volatilizações ou degradações de alguns ingredientes sensíveis ao calor. A alimentação é ajustada para assegurar que cada partícula atinja o nível de secagem desejado antes de entrar em contato com a câmara de secagem (RÉ, 1998).

A maior perda de voláteis durante a microencapsulação por *spray-dryer* ocorre nas primeiras etapas, antes da formação da crosta de secagem na superfície das partículas. No entanto, o uso de emulsificantes ou amidos modificados, com propriedades emulsificantes pode modificar as propriedades de secagem das microesferas, diminuindo essas perdas (REINECCIUS, 1995).

Coumans *et al.* (1994) elaboraram uma extensa revisão dos resultados disponíveis sobre as perdas de aromas durante a secagem por atomização e estabeleceram um conjunto de prevenções: aumento das temperaturas do ar de entrada e da alimentação, aumento da concentração de sólidos dissolvidos na alimentação, adição de ligantes (como, por exemplo, a carboximetilcelulose) e de uma fase de óleo a alimentação.

Este método tem sido utilizado na encapsulação de ingredientes alimentícios como aromas, lipídios e corantes. A atomização, sendo um processo de secagem, é utilizada como técnica de encapsulação pelo aprisionamento do material ativo numa matriz. Durante o processo de secagem, a evaporação do solvente, o qual, na

maioria das vezes é água, é muito rápido e o aprisionamento do composto em questão é quase instantâneo (HORST, 2009).

Na encapsulação de aromas por *spray drying*, a relação típica entre o agente encapsulante e o material encapsulado é de 4:1. A alta relação área de superfície/volume das partículas promove rápida evaporação da água. Com isso, o tempo de exposição das partículas ao calor é curto (geralmente poucos segundos), e a temperatura do núcleo não ultrapassa os 100°C, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termossensíveis, aumentando a retenção dos voláteis (AZEREDO, 2005).

A microencapsulação de um óleo essencial envolve as seguintes etapas: escolha de material de parede adequado ao óleo essencial a encapsular, preparo da emulsão, constituída pela solução do material de parede e do óleo e homogeneização da emulsão. Finalmente, a secagem da emulsão por atomização em secador formará as micropartículas. A Tabela 3 mostra as vantagens e desvantagens deste método (AZEREDO, 2005).

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do uso da técnica de *spray drying*.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Baixo custo de operação	Não produz materiais com tamanho uniforme
Alta qualidade das partículas obtidas	Limita a escolha do encapsulante (baixa viscosidade em altas concentrações)
Bom rendimento de processo	Não é uma boa técnica para materiais sensíveis ao calor (enzimas)
Produção de matéria com boa solubilidade	Custo do equipamento
Tamanho pequeno de partícula	
Alta estabilidade dos materiais obtidos	

Fonte: GOUIN, 2004; DESAI e PARK, 2005; MADENE *et al.*, 2006; SANTOS *et. al.* 2003.

#### 2.2.1.2 Coacervação

A técnica da coacervação consiste em emulsificar uma solução orgânica do polímero e aroma (fase interna) em uma solução aquosa contendo agente emulsificante (fase externa), levando à formação de partículas esféricas. Estas, por sua vez, são separadas por filtração ou centrifugação, lavadas com solvente apropriado e secas (WATTS *et al.*, 1990).

O método da coacervação (ou separação de fases) tem sido empregado face à simplicidade dos procedimentos envolvidos na obtenção das partículas e à possibilidade de modulação das características físicas e físico-químicas das mesmas. Esta técnica foi escolhida para comparar com o *spray drying* com intuito de trabalhar com encapsulante mais viscoso e obter materiais de tamanho mais uniforme (JACKSON; LEE, 1991).

Coacervação é um fenômeno coloidal referente a uma separação de fases, em que uma fase líquida rica em um colóide separa-se de uma solução macromolecular, como resultado de uma redução da solubilidade por meios químicos ou físicos (ex: alteração de temperatura ou de pH, adição de uma solução iônica concentrada, entre outros). A nova fase, rica em colóides, apresenta-se na forma de gotículas líquidas, que acabam por coalescer, formando uma camada contínua, que se deposita, para formar a parede da cápsula. A etapa final é o endurecimento da parede e o isolamento das cápsulas (AZEREDO, 2005).

A coacervação pode ser simples ou complexa. No sistema simples emprega-se apenas uma substância como agente encapsulante enquanto que, na coacervação complexa, ocorre que dois polímeros de cargas opostas formam um complexo solúvel e as microcápsulas são formadas pela interação interiônica entre os polímeros. O ingrediente a ser encapsulado pode estar presente na mistura de polímeros que vai ser coacervada, em uma das fases poliméricas ou pode ser adicionada durante ou depois da separação de fases. Em todos os casos, deve ser mantida a agitação continuamente (HAMESTER *et al.*, 2006).

De forma geral, o processo de microencapsulação segue as seguintes etapas (AZEREDO, 2005; SILVA *et al.*, 2003):

- Dispersão do agente ativo a ser encapsulado em uma solução do polímero;
- Indução da coacervação por algum método descrito anteriormente, formando gotículas de coacervado;
- Deposição das gotículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo;
- Coalescência das gotículas de coacervado para formar uma camada polimérica;
- Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente, adição de um agente reticulante, mudança de temperatura.

Finalmente, as microcápsulas obtidas são separadas do sistema por centrifugação ou filtração. A Figura 4 representa as etapas do processo de microencapsulação por coacervação (SUAVE *et al.*, 2006).

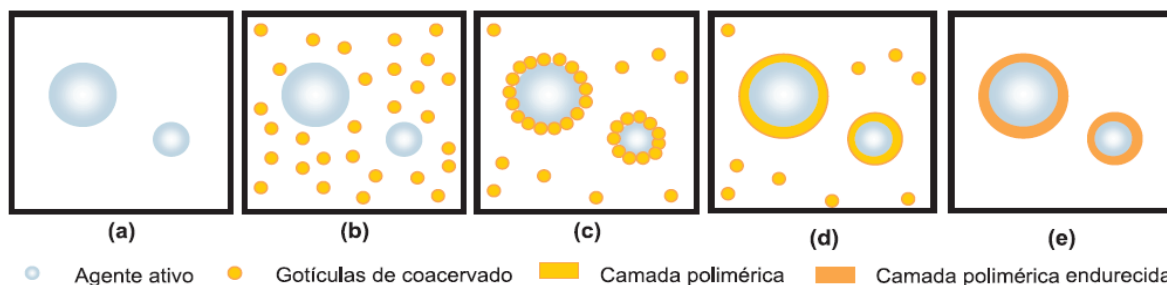


Figura 4 – Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação (SUAVE *et al.*, 2006).

Geralmente, o material a ser encapsulado usado na coacervação deve ser compatível com o polímero encapsulante e ser insolúvel (ou pouco solúvel) no meio de coacervação (SUAVE *et al.*, 2006).

### Fatores importantes na obtenção de microcápsulas

A distribuição de tamanho das microcápsulas é um fator importante no desempenho e no controle da liberação e também na proteção do ativo encapsulado. Quanto maior a área superficial das microcápsulas, ou seja quanto menores forem seus diâmetros, mais rapidamente o ativo será liberado. O tamanho das microcápsulas no processo de coacervação simples pode ser controlado através da taxa de agitação mantida durante o processo, da viscosidade e da fração volumétrica de material encapsulado e das características do material formador da parede polimérica das microcápsulas (HSIEH *et al.*, 2006).

Bachtsi *et al.* (1996) observaram que, com o aumento da taxa de agitação, a distribuição de tamanho se desloca para diâmetros menores devido à associação da energia cinética turbulenta com o aumento no processo de quebra de gotas.

### 2.2.2 Encapsulantes

Na microencapsulação são utilizados polímeros, como quitosana, maltodextrina, amidos, alginatos e outros. A proteção proporcionada pela parede polimérica evita que, durante o armazenamento prolongado, ocorram alterações químicas e organolépticas no material encapsulado. Na forma de micropartículas hidrofílicas, aumentam a solubilidade de ingredientes e facilitam a sua incorporação como aditivos em alimentos (GOUIN, 2004; SOUZA *et al.*, 2005).

A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, entre eles a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da microcápsula e o mecanismo de liberação ideal (REINECCIUS, 1988).

Para atuar como emulsificante, um composto deve conter grupamentos hidrofílicos e hidrofóbicos; quanto maior a capacidade emulsificante do encapsulante, melhor a retenção de compostos. Os encapsulantes devem atender ainda aos seguintes requisitos: boas propriedades de formação de filme; baixa higroscopicidade; baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos; sabor e odor suaves; e baixo custo. Na prática, muitas vezes, pelo fato de um mesmo composto não englobar todas essas propriedades, usam-se misturas (TRINDADE *et al.*, 2008).

Muitos materiais podem ser utilizados nessas misturas para obtenção da cobertura para as microcápsulas, dentre eles: goma arábica, ágar, alginato, quitosana, carragena, amido, amidos modificados, dextrinas, sacarose, carboximetilcelulose, acetilcelulose, nitrocelulose; mono e diacilgliceróis, óleos e gorduras, sulfato de cálcio e silicatos, caseína, gelatina, albumina e polímeros sintéticos. (JACKSON; LEE, 1991).

#### 2.2.2.1 Maltodextrina

Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulação, graças à sua capacidade de se ligar aos compostos aromáticos, além de sua diversidade e baixo custo (AZEREDO, 2005).

A maltodextrina,  $[(C_6H_{12}O_5)_nH_2O]$ , polímero sacarídeo nutritivo, não doce que consiste de unidades D-glicose ligadas por cadeia  $\alpha$  1-4 e que tem dextrose equivalente menor que 20 são mais adequadas, já que são menos higroscópicas evitando a aglomeração das partículas (REINECCIUS *et al.*, 1988).

Apresenta-se como pó branco ou solução concentrada pela hidrólise parcial do amido de milho com ácidos e/ou enzimas. Não possui propriedade emulsificante (hidrofílica e lipofílica), por isso é usada combinada com amidos modificados para estabilizar emulsões. Na encapsulação forma uma película protegendo o material volátil; tem efeito antioxidante e mostra retenção de voláteis na faixa de 65 a 80% (ASCHERI *et al.*, 2003).

Devido à sua baixa viscosidade a altas concentrações, as maltodextrinas têm sido estudadas como possíveis substitutos para a goma arábica em emulsões atomizadas. Os resultados obtidos por Thevenet (1988) indicaram que uma mistura 1:1 de goma arábica e maltodextrina foi quase tão eficiente quanto goma arábica pura para estabilização oxidativa de óleo essencial de laranja.

A maltodextrina escolhida para este trabalho possui equivalente de dextrose (ED) igual a 20, pois com o aumento do ED, aumenta a barreira ao oxigênio e, portanto, a estabilidade oxidativa (ANANDARAMAN; REINECCIUS, 1986). Existe alta correlação entre o valor de equivalente de dextrose ED de um amido hidrolisado e a estabilidade oxidativa conferida ao núcleo. De fato, Wagner e Warthesen (1995) observaram que, quanto maior o ED de um amido hidrolisado, maior a eficiência da cápsula em proteger caroteno contra oxidação (QI; XU, 1999).

#### 2.2.2.2 Amido modificado

O amido é um material abundante e barato. Por outro lado, a viscosidade das soluções de amido é geralmente alta demais para a maior parte dos processos de encapsulação. Além disso, o amido não possui grupos hidrofóbicos, não exercendo, portanto, praticamente nenhum efeito estabilizante nas emulsões, a não ser pelo aumento da viscosidade (REINECCIUS, 1991).

O amido representa um polímero com habilidade para o aprisionamento de moléculas em tecnologias de liberação controlada de substâncias bioativas. Esta habilidade encontrada no carboidrato ocorre devido a sua fração amilose que é capaz de formar estruturas helicoidais e, com isso, complexos muito estáveis. Entretanto, devido a sua natureza hidrofílica, o amido e seus hidrolisados não oferecem propriedades emulsificantes quanto aos ingredientes aprisionados em sistemas de liberação controlada (SHAHIDI; HAN, 1993).



A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade e aplicabilidade deste polímero pelas indústrias. As razões que levam à modificação do amido incluem: modificar as características de gelatinização, diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (SILVA *et al.*, 2006).

O amido pode ser modificado quimicamente por meio de hidrólise parcial seguida da reação com um componente hidrofóbico. Com isso, o amido é atraído para a interface óleo-água de uma emulsão, podendo assim ser utilizado como encapsulante. Um composto comumente utilizado para ligação ao amido é o octenilsuccinato. O polímero assim produzido tem boa solubilidade em água e excelente retenção do material volátil de aroma após a secagem. (REINECCIUS, 1988).

Esta modificação é obtida pela esterificação do amido de milho com o ácido octenilsuccinato anidro resultando, com isso, num amido hidrofobicamente modificado, cujo nome comercial é Capsul®. O octenilsuccinato é um componente lipofílico, o qual, nas formulações, aumenta a capacidade e a estabilidade de emulsões. A Figura 5 exemplifica a reação de obtenção deste amido (ABURTO *et al.*, 1998; FINOTELLI, 2002; MAIA, 2004).

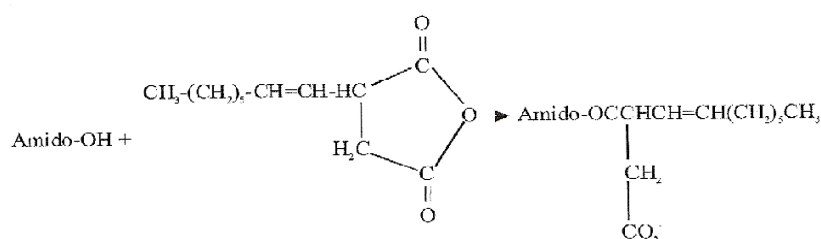


Figura 5 - Reação de obtenção do amido de milho modificado com octenilsuccinato.

Segundo Trubiano e Lacourse (1988) a utilização de amido modificado com octenilsuccinato como material de parede resultou em uma perda de óleo essencial cerca de 20 vezes inferior ao registrado com a goma arábica. O amido modificado é um agente encapsulante muito usado pela excelente retenção de voláteis (acima de

93%), pela estabilização da emulsão e baixa viscosidade. Por outro lado, os amidos modificados exercem pouca proteção contra oxidação durante a estocagem, por isso a importância de utilizar este amido associado a maltodextrina.

Este amido modificado tem a capacidade de oferecer excelente propriedade emulsificante para óleos essenciais cítricos, óleos vegetais e uma grande variedade de mistura com voláteis, estabilizando-os para a secagem por atomização. O amido de milho modificado por inclusão de grupamento lipofílico tem se tornado um substituto de proteínas e da goma arábica por custar, em média, três vezes menos, ser usado em menor quantidade (em peso), além de estar prontamente disponível (FINOTELLI, 2002; ABURTO *et al.*, 1998). A presença de grupos hidrofóbicos na estrutura do Capsul® torna este amido menos sensível à água. Além disso, a habilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias deste amido é reduzida, resultando assim na formação de um filme mais flexível e, apesar de constituir-se em um amido modificado, a biodegradabilidade do amido é mantida (MAIA, 2004). O Capsul® é utilizado pelas indústrias farmacêuticas e alimentícias com aprovação do FDA como um aditivo alimentar desde que o conteúdo de octenilsuccinato não exceda 3% (MAIA, 2004).

Na encapsulação de óleo essencial de laranja, o amido modificado apresentou maior retenção do óleo quando comparado à goma arábica (ABURTO *et al.*, 1998; ASCHERI *et al.*, 2003). Soottitantawat *et al.* (2005) encapsularam limoneno por atomização e a maior estabilidade foi obtida utilizando-se amido modificado como agente encapsulante, em comparação com goma arábica e maltodextrina.

#### 2.2.2.3 Alginato de sódio

O alginato de sódio é um polímero de ocorrência natural encontrado em algumas bactérias e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, principalmente *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera* (GOMBOTZ; WEE, 1998), sendo delas extraído com álcalis diluídos (GACESA, 1988).

Os alginatos (Figura 6) pertencem a uma extensa classe de polímeros polissacarídeos que formam suspensões hidrocolóides em água. Alginato de sódio é um sal de sódio de ácido algínico e é um polímero aniônico solúvel em água. O ácido algínico é formado de resíduos de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-

gulurônico (G) unidos por ligação (1→4), de composição e seqüência variada (KING, 1988 e 1995; HORST, 2009).

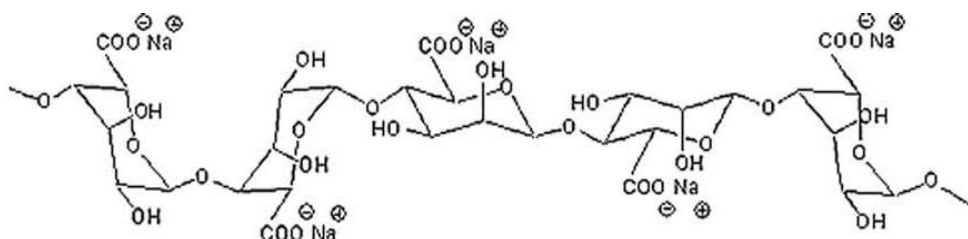


Figura 6 - Estrutura química do alginato de sódio (HORST, 2009).

Estes monômeros são organizados em blocos ao longo da cadeia, que podem ser compostos por blocos de homopolímeros (GG e MM) associados aos blocos alternados (MG) na mesma molécula, como pode ser visto na Figura 7 (SMIDSROD, 1974).

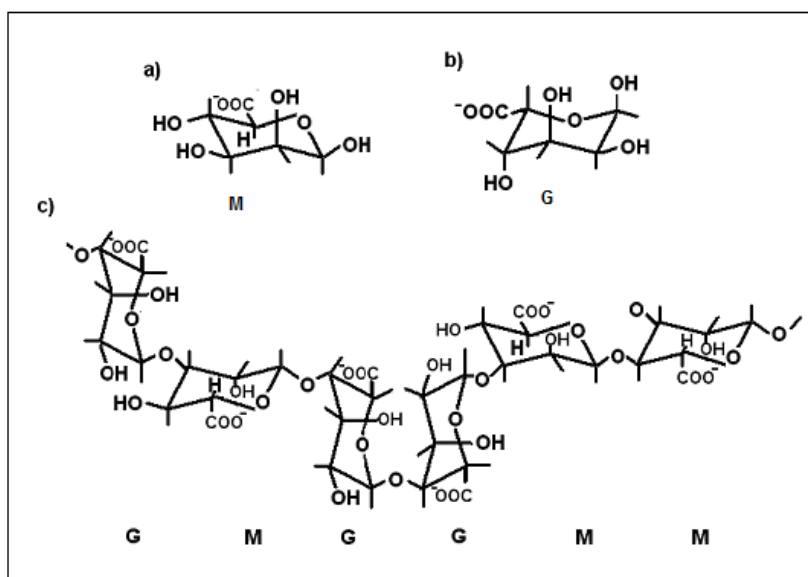


Figura 7 - Representação da estrutura dos meros dos ácidos  $\beta$ -D-manurônico (a),  $\alpha$ -L-gulurônico (b) e do polímero natural alginato (c) (ERTESVÁG; VALLA, 1998).

A diferença na seqüência e no conteúdo de blocos determinará a flexibilidade da cadeia, influenciando na solubilidade e na estabilidade do gel que será formado. Blocos MG, por exemplo, formam cadeias mais flexíveis e mais solúveis em pHs baixos e a estabilidade do gel está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G (ERTESVÁG; VALLA, 1998).

Alginatos ricos em blocos G formam géis rígidos e quebradiços na presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  enquanto a predominância de M (em bloco) ou MG resultam em géis elásticos. A quantidade e a distribuição de cada monômero dependem da espécie, da seção e da idade da alga a partir da qual o alginato foi isolado. As ligações glicosídicas resultantes nas posições 1 e 4 são equatoriais no  $\beta$ -D-manuronato e axiais no  $\alpha$ -L-guluronato (GACESA, 1988).

Na presença de cálcio ou outros cátions divalentes, o alginato possui a propriedade de formar gel, pois o cálcio induz a um efeito cooperativo entre os blocos G formando uma estrutura tridimensional de acordo com o modelo “caixa de ovo” (Figura 8) (AMICI *et al.*, 2008).

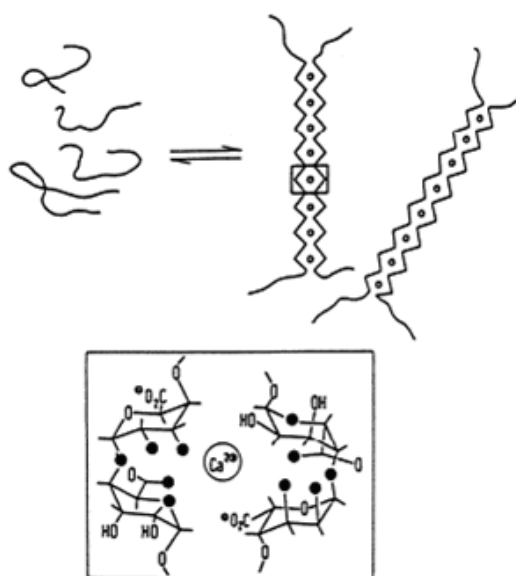


Figura 8 - Modelo “caixa de ovo” para a formação do gel de alginato com íons cálcio (ERTESVÁG; VALLA, 1998).

Segundo Peniche *et al.* (2004), a reticulação do alginato com íons cálcio é estabelecida pelas unidades gulurônicas, sendo que a força e a porosidade das partículas formadas dependem da origem e da massa molar do polímero, da concentração do cloreto de cálcio e da dispersão do alginato. Dependendo da quantidade de cálcio presente no sistema, a associação intercadeias pode ser temporária ou permanente, ou seja, níveis reduzidos de cálcio induzem a um aumento na viscosidade e uma associação temporária. Por outro lado, níveis altos de cálcio resultam em precipitação, favorecendo uma associação permanente (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

A principal aplicação comercial do alginato é na forma de sal, sendo largamente utilizado nas indústrias de alimentos, de fármacos, de tecidos e de papel. Derivados de alginato também são usados na indústria de processamento de alimentos para a produção de produtos de carnes, anéis de cebola, recheios de azeitona, sticks de caranguejo e na indústria de biotecnologia para produção de pérolas para imobilização de células e enzimas. Também tem sido utilizado com frequência na encapsulação de proteínas para a sua distribuição controlada dentro do corpo humano (GOMBOTZ; WEE, 1998).

## 2.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Trata-se de um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este é submetido a uma programação controlada de temperatura. A termogravimetria é um método termoanalítico empregado para avaliar mudanças de massa permitindo determinações específicas, bem como analisar a decomposição térmica das amostras (GIRON, 2002). Segundo Ionashiro (2005) as curvas TG permitem obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sendo, entre as técnicas termoanalíticas, a mais utilizada.

A termogravimetria permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias, como modificações da estrutura molecular e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas sofrem processos de decomposição, como por exemplo o amido que sofre degradação na faixa de temperatura entre 30 °C a 300°C (CARVALHO FILHO, 2000; CEREDA; VILPOUX, 2003).

A termogravimetria é um método basicamente quantitativo, uma vez que a variação de massa pode ser exatamente determinada. Entretanto, o intervalo de temperatura onde essa variação de massa ocorre, é qualitativo, tendo em vista que esse parâmetro depende de fatores instrumentais e características da amostra (IONASHIRO, 2005).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (WENDLANT, 1986).

Já a análise térmica diferencial (DTA), geralmente plotada em conjunto com a curva TG, é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência e a da amostra, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (IONASHIRO, 2005).

Neste trabalho, a propriedade estudada foi a estabilidade termo-oxidativa das amostras, em função da temperatura, enquanto ela foi aquecida, em uma atmosfera de ar sintético, numa proporção fixa de mudança de temperatura.

A técnica de análise térmica demonstra ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade, que pode ser aplicada tanto aos óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa. Além disso, utiliza pequenas quantidades de amostra e o tempo de análise é relativamente reduzido, o que passará a beneficiar as indústrias alimentícias (GIRON, 2002).

## 2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância e um material de referência em função da temperatura, enquanto essas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005).

O DSC tem sido bastante utilizada para estudo de transição de fase de polímeros, através desse obtém-se temperaturas e entalpias características da transição (BELLO-PÉRE *et al.*, 2006).

No DSC com fluxo de calor a amostra e a referência são colocadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo do cadinho (IONASHIRO, 2005).

Segundo Carvalho Filho (2000), qualquer fenômeno físico ou químico que por ocasião de sua ocorrência provoque variações de entalpia pode ser detectado através do DSC. Para evento exotérmico a detecção é representada graficamente em um pico ascendente.

Nos últimos anos, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) vem sendo utilizada para o estudo do comportamento térmico de polímeros (como amidos e alginato de sódio), permitindo monitorar as propriedades térmicas e as transições de fase dos mesmos e auxiliando o desenvolvimento dos processos alimentícios (JI *et al.*, 2004).

## 2.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A análise de tamanho de partículas por difração a laser é fácil de operar, rápida e de ampla de leitura. Por este método, as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) formando um invólucro tridimensional de luz (PAPINI; LEAL NETO, 2006).

O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (ALLEN, 1993).

## 2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X é muito utilizada no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incide em um material e é parcialmente absorvido, outra parte se espalha e o restante é transmitido sem qualquer modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação do feixe com os elétrons no material. Os raios-X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material, caracterizando se o mesmo é amorfo ou cristalino (FARAGO *et al.*, 2008; PARIZE, 2009).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAL

- Alginato de sódio – Cargill;
- Maltodextrina – Nutrimental;
- Amido de milho modificado com octenilsuccinato – National Starch;
- Óleo essencial de laranja pêra, *Citrus sinensis* L. Osbeck, extraído por prensagem a frio, lote: 160/10, data de fabricação: 15/06/2010 – Cutrale;
- Tween 80 – Synth;
- Cloreto de cálcio – Synth.

#### Equipamentos:

- Balança analítica (Toledo®, modelo: Adventurer™, AR2140);
- Homogeneizador de alta velocidade (Silverson®, modelo: L4RT);
- Torre para secagem por aspersão (*Spray dryer* LABMAQ®, modelo: MSD 1.0);
- Metalizador (Balzers Sputtering®, modelo: SCD-030);
- Microscópio eletrônico de varredura (Jeol®, modelo: JSM 6360 LV);
- Microscópio óptico (Carl Zeiss®, modelo: Axio Observer D1);
- Granulômetro (Cilas®, modelo: 1064);
- Difratômetro de raios-X (Philips®, modelo: PW 1830);
- Balança termogravimétrica (Shimadzu®, modelo: TGA-60);
- Sistema de calorimetria exploratória diferencial (Shimadzu®, modelo: DSC-60);
- Sistema de calorimetria exploratória diferencial (Netzsch®, modelo: DSC 200 F3 MAIA);
- *Headspace* (CTC Analytics®, modelo: Combi Pal);
- Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (Varian®, com *ion trap*, modelo: CG/MS Saturn 2000);
- Cromatógrafo a gás (Varian®, modelo: CG-450 com detector FID).



## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Análise do OE de laranja por cromatografia a gás

A análise qualitativa e quantitativa por cromatografia a gás do óleo essencial de laranja antes das técnicas de encapsulação foi realizada no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUT) – UFPR.

A análise da composição do óleo foi realizada mediante emprego de óleo essencial de laranja padrão e comparação de seus tempos de retenção por cromatografia a gás de alta resolução e pela análise dos espectros de massas com auxílio do Banco de Espectros (de padrões sintéticos ou isolados de óleos essenciais) em CD-ROM do National Institute of Standards and Technology (NIST).

A temperatura do injetor foi de 250°C (*split* 1:300), injetando-se 0,5µL; uma coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-SIL 8 CB, 0.25mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e 0,25 µm de filme líquido, o gás de arraste utilizado foi o Hélio (1,0 mL/min constante). Temperatura do *transfer line*: 250°C; temperatura do *manifold*: 80°C; temperatura do *ion trap*: 150°C; modulação axial: 4V; intensidade de ionização: 70 eV, modo de ionização por impacto de elétrons. Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 40°C com elevação de temperatura a 300°C na razão de 20°C permanecendo por 45 minutos, totalizando 65 minutos de experimento.

## 3.3 MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

Foram realizados os testes preliminares que estão descritos na Tabela 4 e através da caracterização das micropartículas definiu-se quais procedimentos obtiveram os melhores resultados.

Tabela 4 – Métodos para obtenção das micropartículas

Método	Material	Reticulante	Secagem	Amostra
Spray Drying	Amido/ Maltodex- trina	sem	<i>spray dryer</i>	A1 → com OE A1B → sem OE
	Alginato de sódio	sem	<i>spray dryer</i>	A2 → com OE A2B → sem OE
Coacervação Atomização	Alginato de sódio	CaCl <sub>2</sub> 2%	Estufa 30°C	B → com OE BB → sem OE
Coacervação Bomba peristáltica	Alginato de sódio	CaCl <sub>2</sub> 0,5%	Estufa 30°C	C1 → com OE C1B → sem OE
		CaCl <sub>2</sub> 2%	Estufa 30°C	C2 → com OE C2B → sem OE
		CaCl <sub>2</sub> 1%*	Estufa 30°C	C3 → com OE C3B → sem OE
			Liofilizador	C4 → com OE C4B → sem OE
			Dessecador a vácuo	C5 → com OE C5B → sem OE
			Após repouso em amido modificado, seca em dessecador a vácuo	C6 → com OE C6B → sem OE
			<i>In natura</i> Sem secagem	C7 → com OE C7B → sem OE

\*NOTA: As microcápsulas obtidas por coacervação adaptadas com bomba peristáltica e reticuladas com CaCl<sub>2</sub> 1% foram divididas em cinco partes iguais e cada parte passou pelo processo de secagem citado acima.

Todos os métodos, descritos acima, foram realizados em triplicata. As micropartículas contendo óleo essencial de laranja foram chamadas de micropartículas com OE e as micropartículas desenvolvidas na ausência deste óleo essencial, também obtidas para cada método, foram chamadas de controle e acrescidas da letra B. As microcápsulas coacervadas por concentração de 1% de CaCl<sub>2</sub> foi escolhida para passar por diferentes métodos de secagem por ser a concentração intermediária em relação a 0,5% e 2,0% e que nas análises microscópicas preliminares tiveram as melhores configurações.

### 3.3.1 Microencapsulação do OE de laranja através do método de *spray drying*

A Formulação 1 (amostra A1) foi obtida com a seguinte composição: uma solução de 6,5% (V/V) de óleo essencial de laranja, 23% (m/V) de maltodextrina, 6,5% (m/V) de amido modificado, 64% (V/V) de água destilada. A maltodextrina foi dissolvida a 40°C e o amido modificado foi dissolvido a 82°C antes de serem incorporados. Após a mistura dos componentes da formulação, em temperatura ambiente, foi adicionado o óleo essencial de laranja e homogeneizada a emulsão durante 40min, a 10.000 rpm no homogeneizador Silverson®.

A Formulação 2 (amostra A2) foi obtida com a seguinte composição: uma solução de alginato em água destilada 1,25% (m/V) contendo Tween 80 a 1% (m/V) foi previamente preparada e 1% (V/V) do óleo essencial de laranja, foi adicionado sobre a solução aquosa do polímero, sob agitação mecânica de 10.000 rpm por 2 minutos, à temperatura ambiente.

As condições de secagem para a formação das microesferas foram baseadas em testes preliminares do equipamento utilizando a mesma matéria-prima: diâmetro do atomizador: 0,70 mm, pressão de atomização: 4,75 kgf.cm<sup>-2</sup>, fluxo do ar de secagem: 50 L.min<sup>-1</sup>, fluxo de alimentação da formulação na secagem: 0,44 L.h<sup>-1</sup>, temperatura de entrada: 150 ± 5 °C e temperatura de saída: 80 ± 5 °C. As micropartículas foram obtidas em triplicata. A micropartícula controle foi desenvolvida na ausência do óleo essencial. Os produtos microparticulados foram armazenados em temperatura ambiente.

O *spray dryer* utilizado para a secagem está esquematizado na Figura 9, onde podem ser visualizados seus principais componentes: sistema de entrada da amostra e do ar, câmara de secagem, ciclone e sistema coletor da amostra.

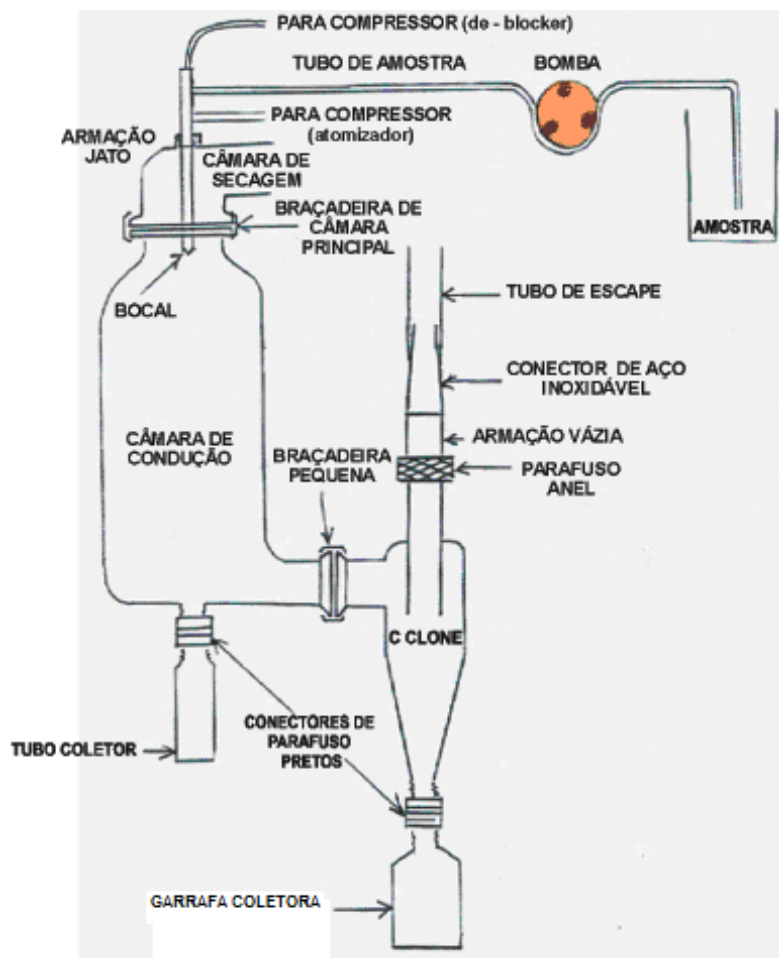


Figura 9 - Esquema da instalação de secagem por atomização (VALDUGA *et al.*, 2003).

### 3.3.2 Microencapsulação do OE de laranja através do método de coacervação empregando alginato de sódio

O preparo da emulsão foi adaptado seguindo a metodologia utilizada por LERTSUTTHIWONG *et al.*, 2008; PENICHE *et al.*, 2004, GONSALVES *et al.*, 2009. A solução de alginato em água destilada 1,25% (m/V) contendo Tween 80 a 1% (m/V) foi previamente preparada e 10% (V/V) do óleo essencial de laranja foi adicionado sobre a solução aquosa do polímero, sob agitação mecânica de 10.000 rpm por 2 minutos, à temperatura ambiente.

Primeiro método para a coacervação (amostra B e BB): a emulsão de alginato de sódio e óleo essencial de laranja foi lentamente aspergida, na vazão de um mL.min<sup>-1</sup> utilizando uma bomba peristáltica através de uma mangueira de silicone até um bico de atomização com abertura de 0,70 mm e vazão do ar de 50 L.min<sup>-1</sup>,

com a utilização de um atomizador de bancada em um litro de uma solução aquosa de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) na concentração de 2% (m/V) para promover a reticulação (endurecimento) das microcápsulas formadas (adaptado de GONSALVES *et al.*, 2009). Este método está representado na Figura 10.

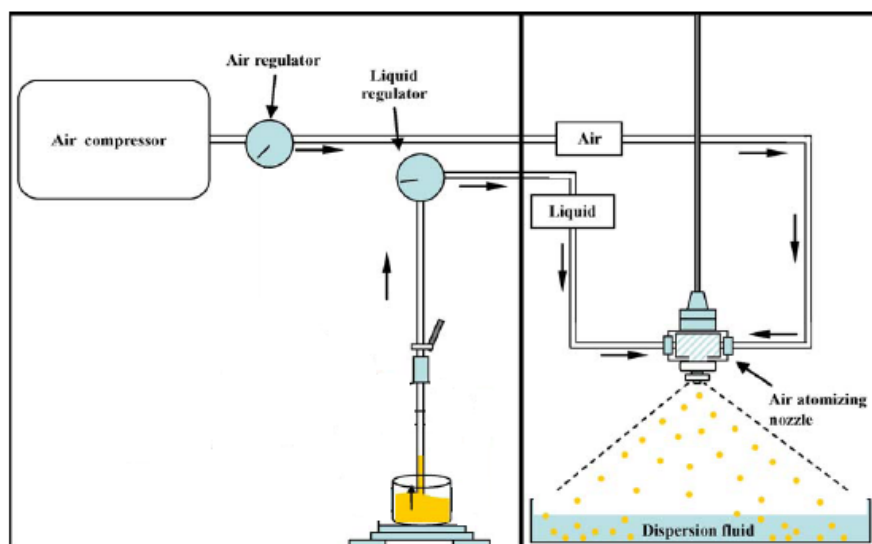


Figura 10 - Diagrama do sistema de preparação de microcápsulas (YOO *et al.*, 2006).

As microcápsulas de alginato preparadas foram lavadas três vezes com água destilada para retirada do Tween 80 e do cloreto de cálcio residuais. Após cada lavagem, as amostras foram filtradas, com posterior eliminação da água residual. As microcápsulas com e sem OE foram secas em estufa a uma temperatura de 30°C por 24 horas, para a posterior caracterização (LERTSUTTHIWONG *et al.*, 2008; PENICHE *et al.*, 2004, GONSALVES *et al.*, 2009).

Segundo método para a coacervação (amostras C, de C1 a C7 incluindo os controles sem óleo): a emulsão de alginato de sódio e óleo essencial de laranja foi aspergida, na vazão de  $3,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  utilizando uma bomba peristáltica através de uma mangueira de silicone até uma agulha com abertura de 1,20 mm em volume de um litro de soluções aquosas de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) nas concentrações de 0,5% (m/V) (amostra C1) ou de 2,0% (amostra C2) ou de 1,0% (m/V) (amostra C3) para promover a reticulação (endurecimento) das microcápsulas formadas. Em seguida as microcápsulas com e sem OE foram secas em estufa a 30°C (adaptado de GONSALVES *et al.*, 2009).

As microcápsulas obtidas na concentração intermediária de  $\text{CaCl}_2$  (1%) foram as amostras escolhidas para variações de processo de secagem, por liofilização (amostra C4) e por dessecador a vácuo (amostra C5); e sem secagem, *in natura* (amostra C7). E as amostras C6 e controle foram obtidas com adição de película de amido modificado. As microcápsulas coacervadas com  $\text{CaCl}_2$  1% foram deixada em repouso por 10 minutos em solução 10%(m/V) de amido modificado com octenilsuccinato, após esse repouso foram secas em dessecador a vácuo.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS

#### 3.4.1 Estudo morfológico e de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo morfológico e de superfície das micropartículas contendo o óleo essencial de laranja foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (ASCHERI *et al.*, 2003; HORST, 2009). As micropartículas foram fixadas em suporte de alumínio e em seguida, foram submetidas à metalização com ouro até a espessura de 350 Å sob vácuo no equipamento Balzers Sputtering SCD-030. Para visualização das amostras, obtidas em vários aumentos (de 110 a 12000 vezes), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360 LV, com voltagens de aceleração de 15 kV.

#### 3.4.2 Análise granulométrica das micropartículas

Para as análises da distribuição de tamanho dos grânulos, 5g de micropartículas contendo óleo essencial de laranja e o controle, obtidas pelo método do *spray drying* (amostra A1), foram homogenizadas em água destilada no ultrassom por 60 segundos e após a solução estar turva foram medidas no granulômetro a laser, CILAS 1064, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) – UFPR. As micropartículas passaram por malhas com abertura de 0,425mm – 0,020mm.

As micropartículas obtidas com alginato de sódio (amostra A2, B, C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7) e com amido modificado e maltodextrina (amostra A1) foram medidas pelo microscópio óptico Carl Zeiss, modelo: Axio Observer D1.

### 3.4.3 Estudo da estabilidade termo-oxidativa pela técnica de análise térmica

#### 3.4.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

As análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTG) óleo essencial de laranja, dos polímeros puros, das micropartículas contendo óleo essencial de laranja e dos controles, foram realizadas no laboratório de análise térmica da Universidade Positivo – UP.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um TGA 60 Shimadzu. Cada amostra foi pesada numa balança analítica AY 220 Shimadzu e acondicionadas em micro-cadinhos de alfa-alumina pré-tarados na termobalança. As condições de análise foram as seguintes (AGGARWALL; DOLLIMORE, 1998): massa da amostra aproximadamente 5,0 mg; atmosfera da câmara, ar sintético na vazão de 100 mL/min, razão de aquecimento 10°C/min, com faixa de temperatura de 30 a 600°C.

#### 3.4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio do óleo essencial de laranja puro, das misturas físicas dos polímeros puros, das amostras de micropartículas contendo o óleo essencial de laranja, os controles, foram realizadas no laboratório de análise térmica do Programa de Pós-graduação em Química – UFPR.

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento Netzsch, modelo DSC 200 F3 MAIA calibrado com padrão referência de índio puro (99,99%) (IONASHIRO, 2004). Cada amostra foi pesada numa balança analítica Shimadzu AY 220 e acondicionadas em micro-cadinhos de alumínio pré-tarados na termobalança, os quais foram selados. Antes do início do processo, foi acondicionado no calorímetro um micro-cadinho vazio, idêntico ao da amostra que foi utilizado como referência (AGGARWALL; DOLLIMORE, 1998; YU; CHRISTIE, 2001). Nesta análise a massa foi de aproximadamente 7 mg de amostra, atmosfera de nitrogênio líquido com vazão de 50 mL/min e razão de aquecimento 10°C/min.

Para o óleo essencial de laranja resfriou-se de 20°C até -100°C, aqueceu-se a 200°C. Para a amostra A1, A1B e misturas físicas dos polímeros aqueceu-se de

30°C a 250°C. Para as amostras A2, A2B, B, BB, C3, C3B e C6 aqueceu-se de 30°C a 300°C.

As análises por calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de ar sintético das amostras de micropartículas contendo o óleo essencial de laranja (A2 e C3) e controles (A2B e C3B) foram realizadas no laboratório de análise térmica da Universidade Positivo – UP.

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC 60 Shimadzu calibrado com padrão de índio puro (99,99%) (IONASHIRO, 2004). Cada amostra foi pesada numa balança analítica Shimadzu AY 220. Antes do início do processo, foi acondicionado no calorímetro um micro-cadinho vazio, idêntico ao da amostra que foi utilizado como referência (AGGARWALL; DOLLIMORE, 1998; YU; CHRISTIE, 2001). Nesta análise a massa foi de aproximadamente 2 mg de amostra, atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min, razão de aquecimento 10°C/min com faixa de temperatura entre 30 e 300°C.

#### 3.4.4 Difração de Raios-X

As análises das micropartículas poliméricas contendo o óleo essencial de laranja, controle e dos polímeros puros foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) – UFPR, em difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo: XRD-6000.

Os difratogramas das amostras atomizadas foram obtidos em equipamento Philips (fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , varredura angular 2 $\theta$ ) modelo PW 1830, nas seguintes condições: tubo com ânodo de cobre, voltagem 40kV, corrente de 30mA.

#### 3.4.5 Determinação do teor de OE microencapsulado

##### 3.4.5.1 Parâmetros do *headspace*

As análises foram realizadas no extrator/amostrador *headspace*, CTC Analytics, modelo: Combi Pal, acoplado ao Cromatógrafo a gás Varian, modelo GC-450 com detector FID.



#### 3.4.5.2 Preparo da amostra

O material (1g) foi colocado em 2,4g de etanol, em vial de 20 mL, a temperatura da seringa e da amostra foram de 35°C e o tempo de incubação de 10 minutos com agitação a 500 rpm de 20 em 20 segundos.

#### 3.4.5.3 Cromatografia a gás (CG) com o espectômetro de massa acoplado

Para a obtenção dos cromatogramas para quantificação do óleo essencial nas micropartículas utilizou-se o cromatógrafo a gás Varian, modelo GC-450 com detector FID, com coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-SIL 8 CB, 0.32mm de diâmetro interno, 60 m de comprimento e 0,5 µm de filme líquido. A temperatura do injetor foi de 250°C (*split* 1:300), injetando-se 200,0 µL; o gás de arraste utilizado foi o Hélio (2,0 mL/min constante), gás de *make up*: nitrogênio 28 mL/min e temperatura do detector FID: 300°C. Fluxo de gás de arraste: 2 mL/min constante, de Hélio alto grau de pureza. Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 40 °C, elevação de temperatura a 300°C na razão de 20 °C/min. Tempo total da corrida: 12 minutos.

#### 3.4.5.4 Curva analítica pelo método da padronização externa

A determinação do teor do óleo essencial de laranja microencapsulado foram feitas pela comparação das áreas atribuídas aos mesmos com as áreas de uma curva analítica.

Soluções padrão de concentrações crescentes do óleo essencial de laranja (1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 11,0 e 17,0 µg L<sup>-1</sup> e 28,0; 38,0; 45,0 e 51,0 µg L<sup>-1</sup>) foram analisadas no cromatógrafo a gás nas condições analíticas pré-estabelecidas. Após análise dessas soluções, construíram-se curvas analíticas, para cada faixa de concentração, relacionando as áreas dos picos atribuídas ao limoneno (composto majoritário do óleo essencial de laranja) com a concentração variável do óleo essencial de laranja. Por regressão linear foram obtidas as equações das retas, as quais foram utilizadas no cálculo das concentrações do OE nos extratos (*headspace*) das amostras.

## 3.4.5.5 Determinação da Eficiência da Encapsulação (%EE)

Aplicando a Equação 1 calculou-se a porcentagem do OE nas formulações.

$$\%m_{inicial}^{OE} = \frac{m_{formulação}^{OE}}{m_{formulação}^{MC}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde,  $\%m_{inicial}^{OE}$  é a porcentagem da massa inicial do OE,  $m_{formulação}^{MC}$  é a massa seca da formulação da microcápsula e  $m_{formulação}^{OE}$  é a massa de OE na formulação inicial.

Microcápsulas (MC) = 72g maltodextrina + 20g amido modificado + 18g OE = 110g

$$\begin{aligned} 110\text{g MC} &\Rightarrow 100\% \text{ MC} \\ 18\text{g OE} &\Rightarrow \underline{16,36} \% m_{inicial}^{OE} \end{aligned}$$

Microcápsulas (MC) = 1,25g alginato de sódio + 9g OE + 1g tween 80 = 11,25g

$$\begin{aligned} 11,25\text{g MC} &\Rightarrow 100\% \text{ MC} \\ 9\text{g OE} &\Rightarrow \underline{80} \% m_{inicial}^{OE} \end{aligned}$$

Aplicando a Equação 2, calculou-se a porcentagem de óleo nas amostras.

$$\%m_{amostra}^{OE} = \frac{m_{amostra}^{MC} \times 0,1636}{m_{amostra}^{EtOH}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde,  $\%m_{amostra}^{OE}$  é porcentagem da massa do OE na amostra,  $m_{amostra}^{MC}$  é a massa da amostra de microcápsula e  $m_{amostra}^{EtOH}$  é a massa do solvente etanol na amostra.

A eficiência da encapsulação foi calculada por meio da porcentagem da relação entre a massa de óleo essencial final obtida por CG e a massa do óleo essencial utilizado na formulação das amostras, usando a Equação 3:

$$\%EE = \frac{m_{final}^{OE}}{m_{amostra}^{OE}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO ÓLEO ESSENCIAL

Os resultados da análise da composição do óleo essencial de laranja por cromatografia a gás, encontrados neste trabalho e os resultados citados em literatura - BERTOLINI, 1999, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais componentes do óleo essencial de laranja.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO REFERENCIADA EM LITERATURA*	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA NESTE TRABALHO
Etanol	0,1%	NQ
Acetato de Etila	50ppm	NQ
Acetal	20ppm	NQ
Hexanal	200ppm	NQ
Butirato de Etila	0,1%	NQ
Trans-2-hexenal	50ppm	NQ
Alfa-pineno	0,4%	0,447%
Beta-pineno	NQ	0,461%
Trans isolimoneno	NQ	0,046%
Sabineno	0,4%	NQ
Mirceno	1,8%	1,767%
Octanal	0,5%	0,291%
Pseudo-limoneno	NQ	0,087%
$\alpha$ -limoneno	93,6%	95,930%
Linalol	0,5%	0,325%
Alfa-terpineol	NQ	0,048%
Decanal	0,6%	NQ
1-dodeceno	NQ	0,265%
Neral	0,2%	NQ
Geranial	0,1%	0,103%
Valenceno	1,7%	NQ

\*FONTE: BERTOLINI, 1999.

NQ = não quantificado.

O alfa-pineno, o mirceno e o geranial apresentaram valores próximos aos referenciados. O  $\alpha$ -limoneno apresentou valor acima do citado, sendo o composto

majoritário e os demais componentes apresentaram-se em quantidades menores do que as citadas em literatura. As quantidades dos componentes do óleo essencial de laranja, no entanto, podem variar devido à época de colheita, solo, clima, método de extração e outros.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia interna e externa, porosidade e tamanho médio das micropartículas foram analisados empregando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

As imagens de MEV de uma população mista de microesferas de OE com amido modificado e maltodextrina obtida por *spray dryer*, amostra A1 (Figura 11), revelam ausência de fissuras, indicando a formação de um filme contínuo na parede externa das microesferas, com tamanho em torno de 15µm. Esse tamanho reduzido é devido ao processo e não foi possível visualizar a face interna das microcápsulas.

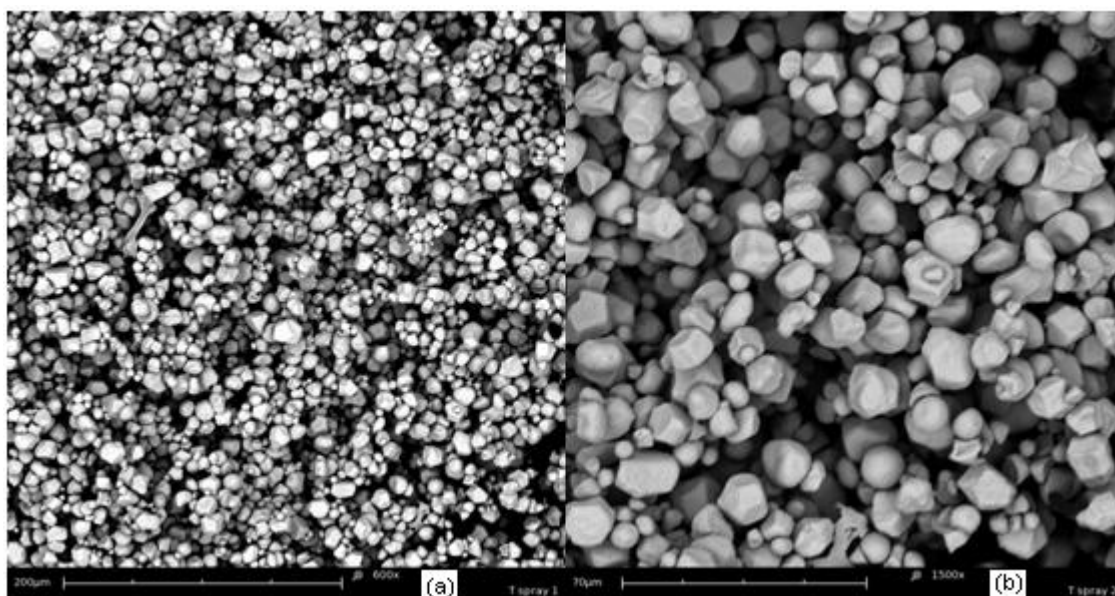


Figura 11– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microesferas com óleo essencial de laranja, de amido modificado e maltodextrina por *spray drying* (amostra A1), (a) 600x e (b) 1500x.

A morfologia das micropartículas de alginato de sódio obtidas por *spray dryer*, Figura 12, observadas por MEV, indicaram um alto grau de aglomeração, promovendo a perda das formas das partículas, formando uma massa única e não homogênea. Portanto, concluiu-se que o método por *spray drying* é indicado para

obtenção de micropartículas de maltodextrina e amido modificado e não para alginato de sódio, para este os melhores resultados foram obtidos por coacervação reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1% e secas na estufa a  $30^\circ\text{C}$ , que serão discutidas a seguir.

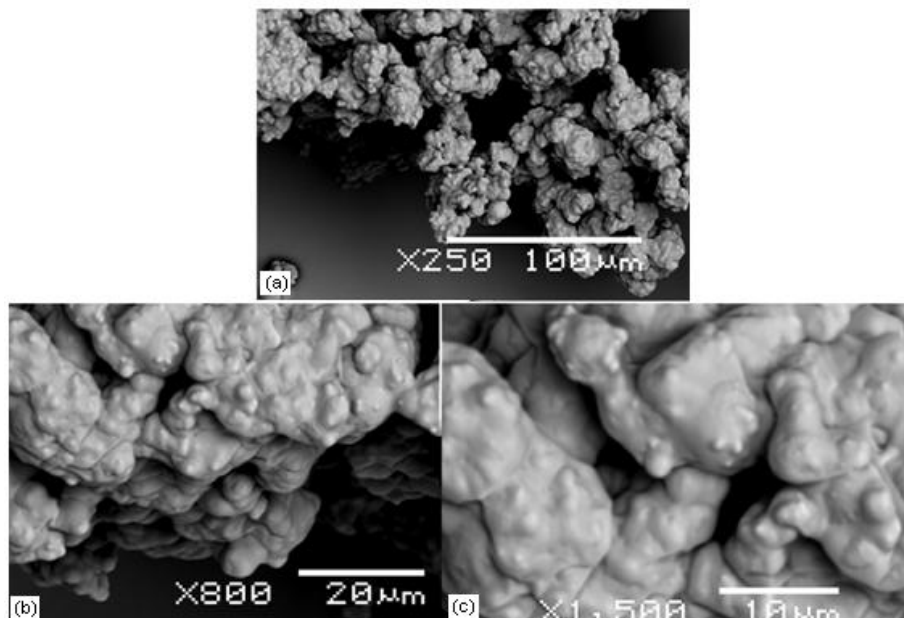


Figura 12– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio obtidas por *spray dryer* (amostra A2) (a) 250X, (b) 800X, (c) 1500X.

Pela Figura 13, observa-se que as micropartículas de alginato de sódio quando obtidas por atomização apresentaram-se com superfície rugosa e rachada.

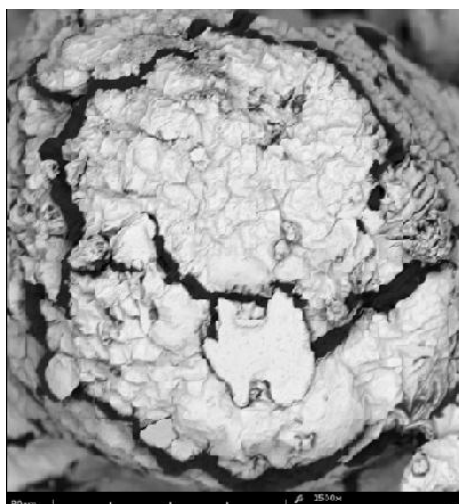


Figura 13– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio obtidas por atomização, 1500X (amostra B).

Observou-se na Figura 14 que as microcápsulas de alginato de sódio quando reticuladas em concentração 0,5% de  $\text{CaCl}_2$  apresentam fissuras na superfície

polimérica e na reticulação com 2% de  $\text{CaCl}_2$  verificou-se uma superfície rugosa. Portanto, essas concentrações não foram consideradas adequadas para a coacervação.

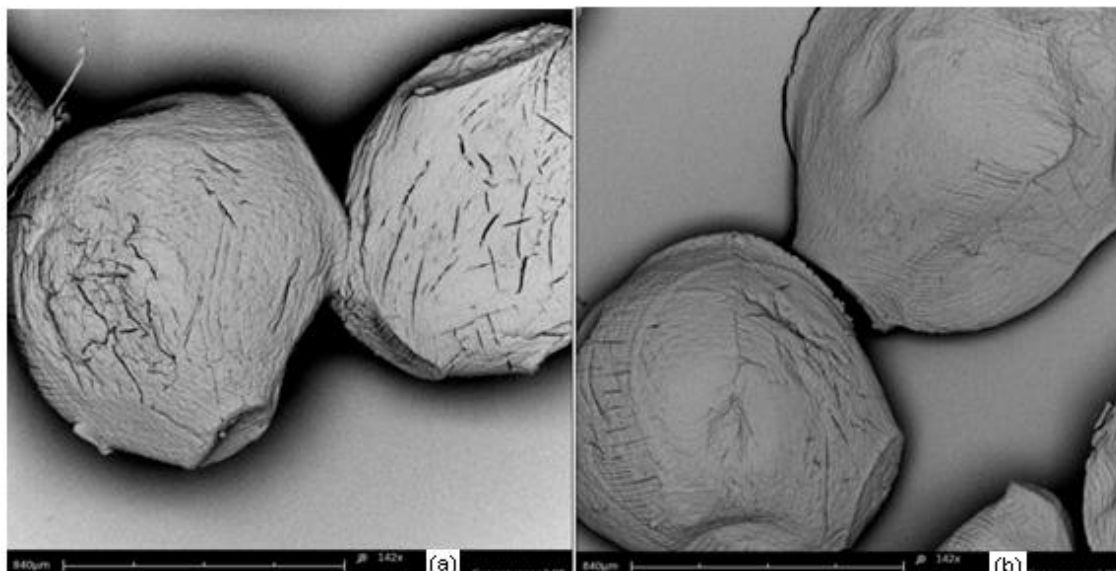


Figura 14- Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microcápsulas de alginato de sódio com óleo essencial de laranja pelo processo de coacervação (a) com 0,5% (amostra C1), (b) 1% de  $\text{CaCl}_2$  (amostra C2).

As estruturas externas das microcápsulas, Figura 15, apresentaram-se esférica, a ponta achatada foi devido à pinça no preparo da lâmina. O coacervado da esquerda foi obtido em bomba peristáltica sem agulha, por isso o tamanho maior, em torno de 1750  $\mu\text{m}$ .

Para o preparo da amostra da direita foi utilizado bomba peristáltica e agulha de 1,2mm, por isso o diâmetro destas microcápsulas foram da ordem de 780 $\mu\text{m}$ , revelando boa esfericidade e ausência de fissuras, indicando a formação de um filme contínuo na parede externa das microcápsulas.

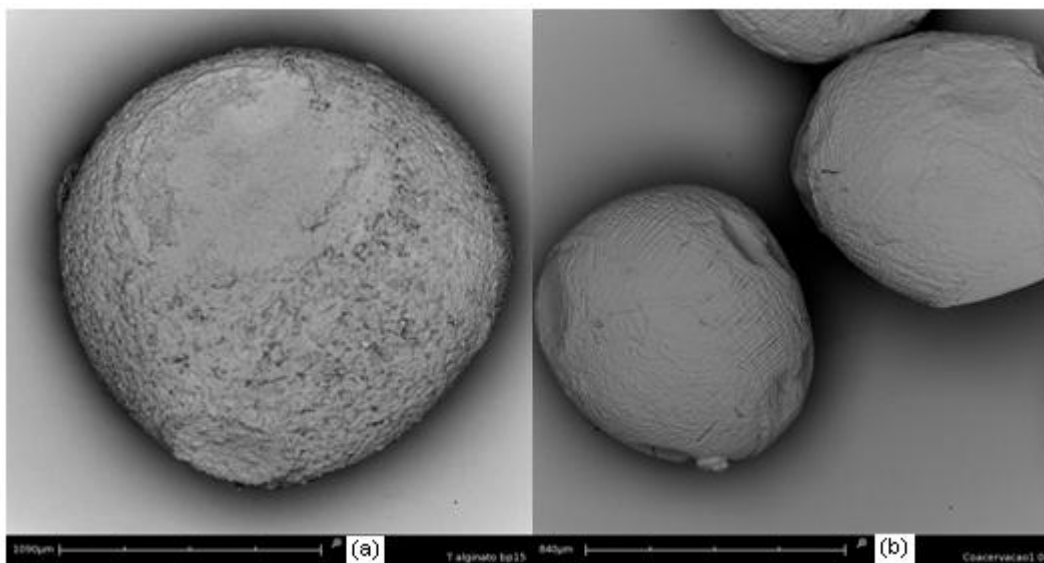


Figura 15 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das microcápsulas de alginato de sódio com óleo essencial de laranja pelo processo de coacervação com 1%  $\text{CaCl}_2$  e secas em estufa a  $30^\circ\text{C}$  (amostra C3) (a) 142x, (b) 110x .

Com o uso de secções transversais, da amostra da Figura 15, pode-se observar na Figura 16 a morfologia do interior das microcápsulas, evidenciando a presença de poros, apresentando uma estrutura porosa na qual é provável haver a presença de óleo essencial nas microcápsulas, sugerindo que o mesmo aparentemente apresenta-se encapsulado pela microcápsula.

Nesta amostra, utilizou-se a ampliação de 1500x (Figura 16a) e 3000x (Figura 16b), para visualizar as secções transversais, obtidas com auxílio de uma lâmina, para observar a estrutura interna.

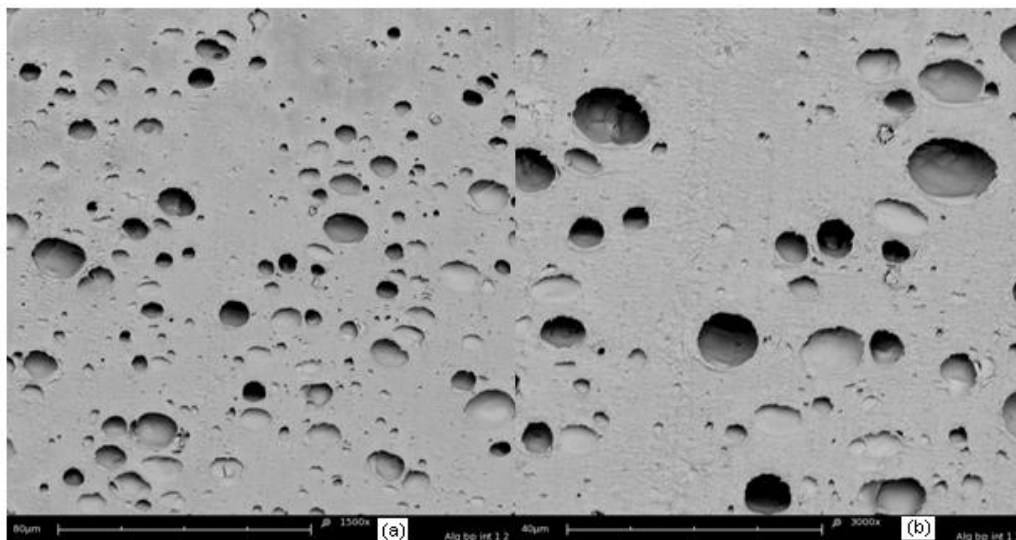


Figura 16– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, da face interna das microcápsulas do óleo essencial de laranja com alginato de sódio, por coacervação com 1% CaCl<sub>2</sub> e secas em estufa a 30°C (amostra C3), (a) 1500x e (b) 3000x.

Para as micropartículas de alginato de sódio secas no liofilizador, Figura 17, verificou-se superfície com aspecto rugoso e com rachaduras.

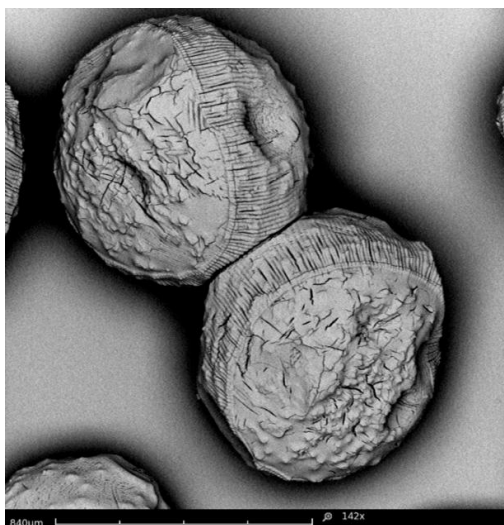


Figura 17 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio secas no liofilizador (amostra C4).

Na Figura 18 observa-se que as micropartículas de alginato de sódio quando secas no dessecador a vácuo, murcharam e a superfície ficou rugosa.



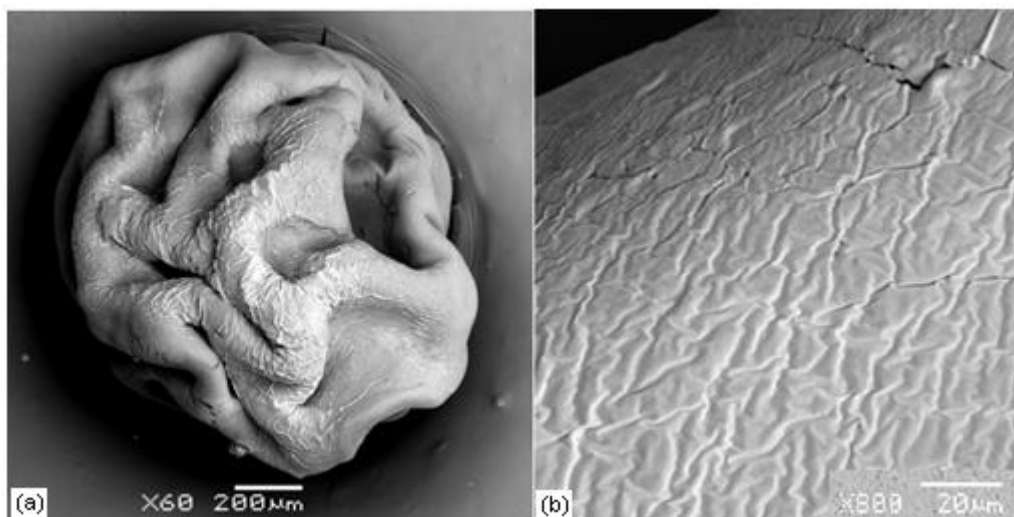


Figura 18– Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, das micropartículas de alginato de sódio secas no dessecador a vácuo (amostra C5) (a) 600X, (b) 800X.

A Figura 19 apresenta as micropartículas de alginato de sódio que foram recobertas com amido modificado. Estas como as da Figura 18, também murcharam, mas a superfície externa e interna se apresentou mais lisa e uniforme.

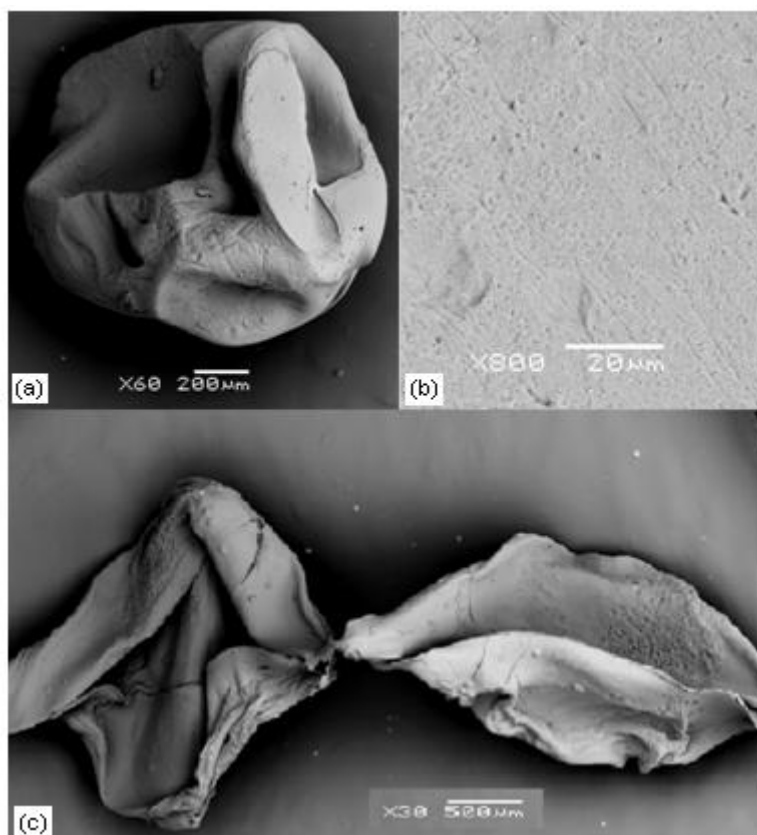


Figura 19 – Aspectos morfológicos, obtidos por MEV, da face interna da micropartícula de alginato de sódio, coberta com uma película de amido modificado e seca no dessecador a vácuo (amostra C6) (a) 60X, (b) 800X, (c) face interna, 30X.

Em ambos os processos, *spray drying* e coacervação não visualiza-se cavidades na superfície das micropartículas, o que pode ser um indicativo de ausência de óleo essencial presente na superfície destas, pois sob vácuo, este óleo evapora, e no lugar deste visualizaria-se, através do MEV, cavidades na superfície das micropartículas. Portanto, a boa esfericidade e ausência destas cavidades (ou fissuras) indicam a formação de um filme contínuo na parede externa das micropartículas e podem justificar a maior eficiência de encapsulação (LEIMANN,2008).

#### 4.3 GRANULOMETRIA À LASER

A análise granulométrica para as microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtidas por *spray dryer* apresentou uma distribuição de tamanho uniforme (Figura 20), sem presença de aglomerados e com tamanho médio de 1,02 $\mu$ m.

Segundo Ré, 2006, com condições do *spray dryer* como: fluxo de secagem, temperatura, vazão da amostra foram mantidas constantes, era esperado amostras com tamanho médio regular.

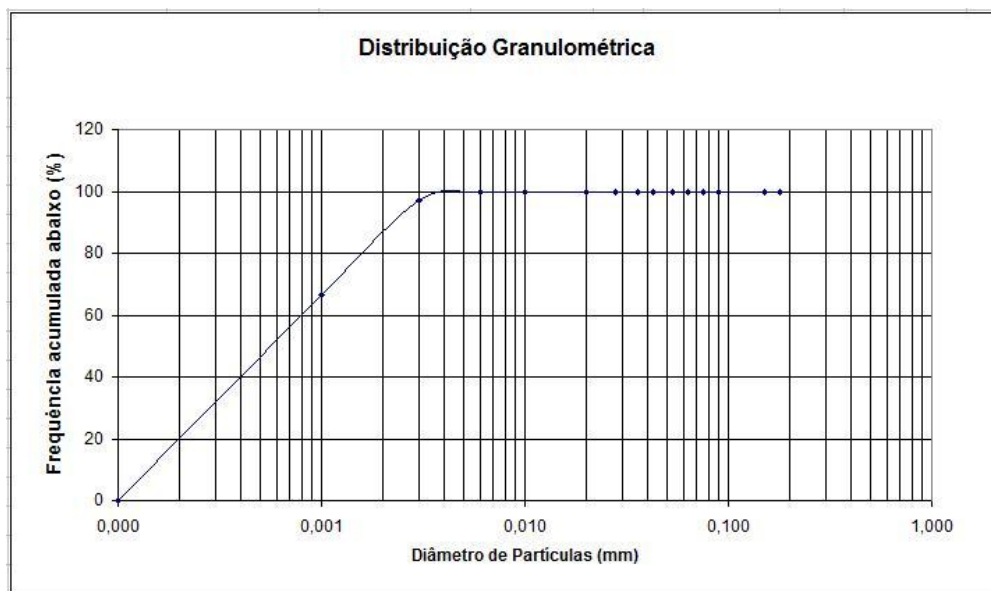


Figura 20 – Distribuição granulométrica obtida para as microesferas de maltodextrina e amido modificado com óleo essencial de laranja, por *spray dryer*.

A análise granulométrica das micropartículas por granulometria a laser não foi possível de ser realizada para as microcápsulas com alginato de sódio, pois há

necessidade que a amostra turve uma solução quando dissolvida em água, e o alginato forma um gel quando dissolvido em água, não turvando a solução.

Portanto para determinar a granulometria das amostras com alginato de sódio utilizou-se o microscópio óptico Carl Zeiss, modelo Axio Observer D1. Nesta análise as microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas, reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  (0,5%, 1,0% e 2,0%) e secas em estufa apresentaram tamanho médio de 919 $\mu\text{m}$ . É possível visualizar na Figura 21 a microscopia para as microcápsulas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% e secas em estufa. Observou-se também que tanto a de 0,5% (amostra C1) como a de 2,0% (amostra C2) apresentaram a mesma faixa de granulometria apresentada na Figura 21.

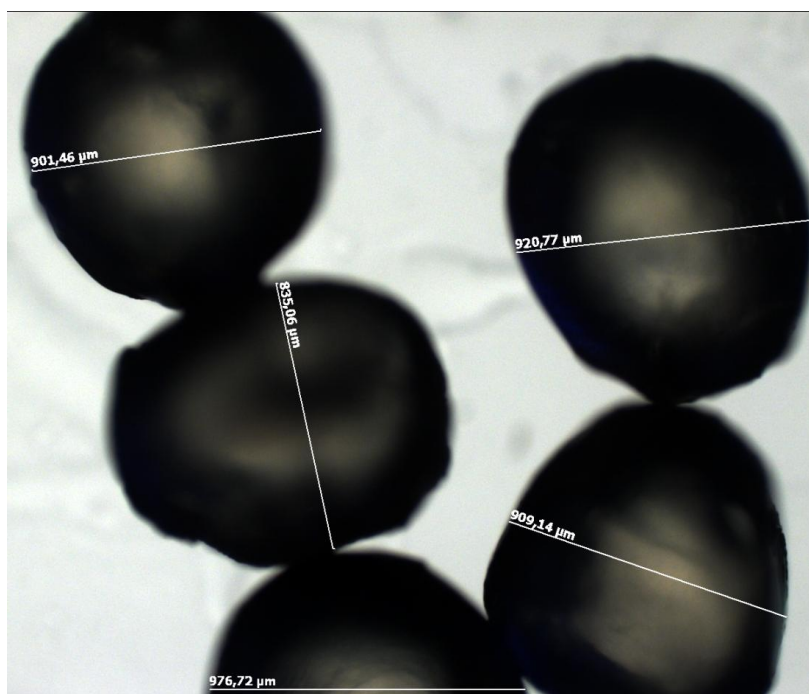


Figura 21 - Microscopia óptica das microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas, reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% e secas em estufa (amostra C3).

As microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas e secas por liofilizador, amostra C4, dessecador a vácuo, amostra C5) e cobertas com uma película de amido modificado e secas em dessecador a vácuo (amostra C6), apresentaram granulometria média de 646 $\mu\text{m}$ . Na Figura 22 ilustra-se essa microscopia para as microcápsulas secas em liofilizador e reticuladas  $\text{CaCl}_2$  1%.

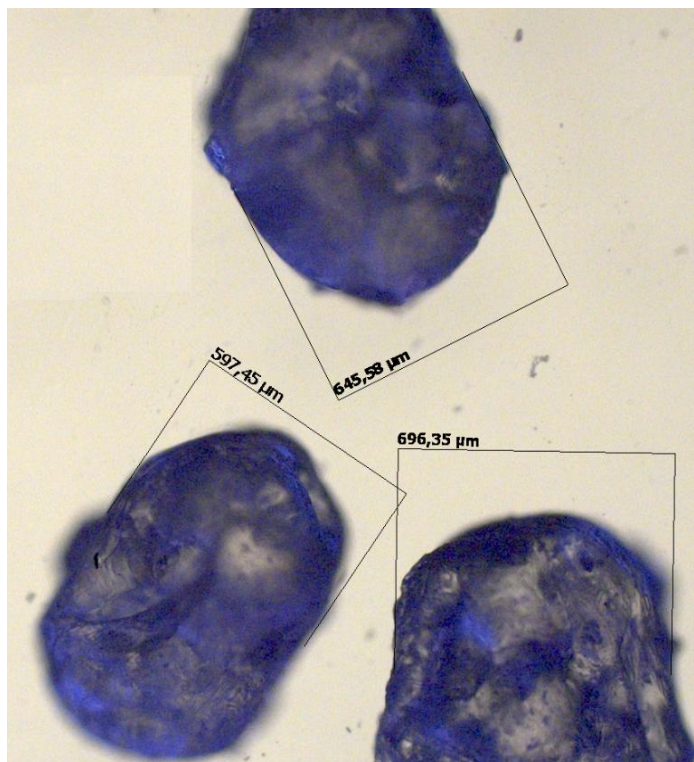


Figura 22 - Microscopia óptica das microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas, reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% e secas em liofilizador (amostra C4).

As microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado, apresentaram no microscópio óptico granulometria média de  $0,98\mu\text{m}$  (Figura 23). Portanto, próxima da distribuição da granulometria a laser.

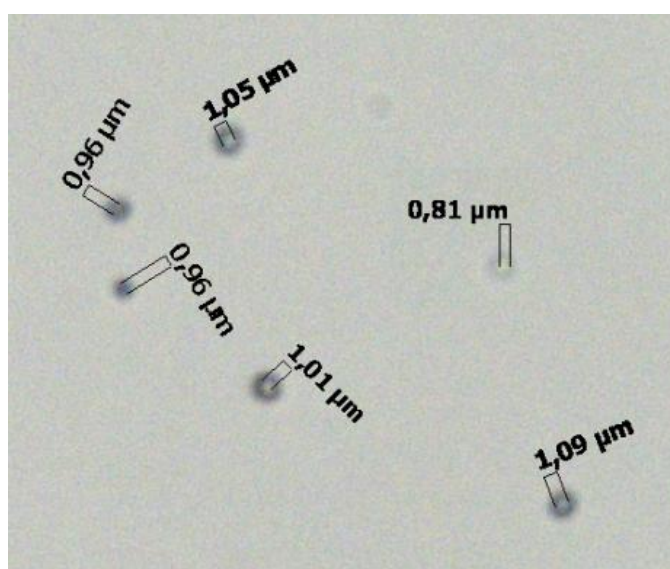


Figura 23 - Microscopia óptica das microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtido por *spray dryer* (amostra A1).

#### 4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

##### 4.4.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Tabela 6 fornece dados referentes ao comportamento térmico durante o aumento gradativo de temperatura do óleo essencial de laranja, dos polímeros (amido modificado com octenilsuccinato, maltodextrina e alginato de sódio) puros, e das microesferas com amido modificado e maltodextrina obtidas por *spray dryer* (amostras A1, A1B) e com alginato de sódio por *spray dryer* (A2 e A2B); e das microcápsulas de alginato de sódio obtidas por coacervação variando as concentrações de  $\text{CaCl}_2$  0,5%, 1% e 2% (C1, C1B, C3, C3B, C2, C2B respectivamente) e microcápsulas de alginato de sódio coacervada  $\text{CaCl}_2$  1% sem secagem (C7). As amostras com a letra B como já mencionado, são os controles, sem o óleo.

Tabela 6 - Parâmetros termogravimétricos do óleo essencial de laranja puro, dos polímeros puros e das micropartículas

Amostra	1º evento térmico			2º evento térmico			3º evento térmico			4º evento térmico		
	$\Delta_{\text{temp}}$ (°C)	$T_p^{\text{DTA}}$	$\Delta_{\text{massa}}$ (%)	$\Delta_{\text{temp}}$ (°C)	$T_p^{\text{DTA}}$	$\Delta_{\text{massa}}$ (%)	$\Delta_{\text{temp}}$ (°C)	$T_p^{\text{DTA}}$	$\Delta_{\text{massa}}$ (%)	$\Delta_{\text{temp}}$ (°C)	$T_p^{\text{DTA}}$	$\Delta_{\text{massa}}$ (%)
OE laranja puro	30 - 100	100	99									
Amido modificado puro	30 - 100	88	2	250 - 410	357	75	410 - 500	459	23			
Maltodextrina pura	30 - 100	80	2	200 - 440	358	72	440 - 520	494	26			
Alginato de sódio puro	30 - 100	70	15	200 - 300	258	35	300 - 500	354	15			
A1	30 - 100	66	10	208 - 435	352	75	435 - 496	480	15			
A1B	30 - 100	91	10	208 - 435	362	75	435 - 496	478	15			
A2	30 - 100	75	3	149 - 219	184	19	219 - 273	239	33	273 - 380	316	19
A2B	30 - 100	72	3	157 - 224	191	12	224 - 286	245	26	286 - 380	320	13
C1	30 - 100	69	6	100 - 290	280	32	290 - 500	492	34	500 - 600	587	9
C1B	30 - 100	85	3	108 - 209	209	5	209 - 437	284	41	437 - 541	514	51
C2	30 - 100	68	13	100 - 290	190	27	290 - 458	414	16	458 - 600	499	10
C2B	30 - 100	69	14	100 - 292	196	26	292 - 444	408	18	444 - 600	463	16
C3	30 - 100	84	4	100 - 377	283	39	377 - 527	378	13	563 - 600	594	10
C3B	30 - 100	68	8	100 - 308	292	39	308 - 538	539	12	532 - 600	563	13
C7	30 - 100	86	60	200 - 479	326	32	534 - 600	547	8			

$T_p^{\text{DTA}}$

temperatura do pico da análise térmica diferencial (DTA)

Figuras 24 a 38 ilustram as perdas de massa, do óleo essencial de laranja puro, dos polímeros puros, das microesferas obtidas por *spray dryer* e das microcápsulas obtidas por coacervação, na sequência da Tabela 6, que serão discutidas a seguir. Ilustram ainda, as variações nas capacidades caloríficas (mV) e as mudanças de fase registradas nas formas de picos endotérmicos e exotérmicos (Análise Térmica Diferencial -DTA).

Na Figura 24 pode-se observar que o óleo essencial de laranja puro apresenta apenas uma etapa de decomposição térmica que pode ser atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 99\%$ ) mostrada pela curva TG e por um pico endotérmico de 100°C pela curva DTA. O restante (1,0%) volatilizou até a temperatura final de análise (300°C).

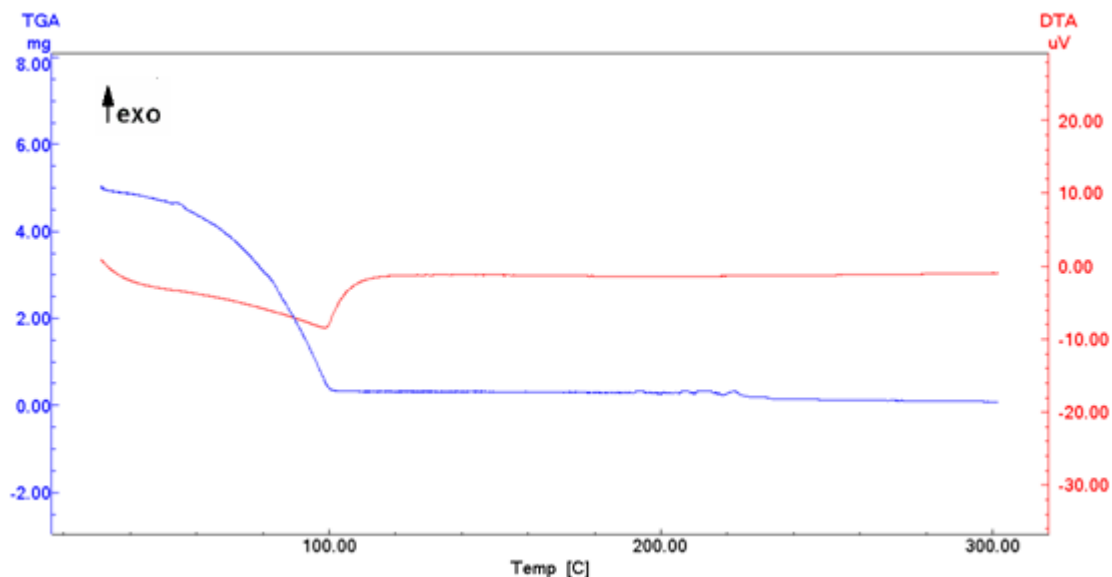


Figura 24 - Curva termogravimétrica de óleo essencial de laranja puro em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 300°C, variação da massa versus temperatura).



Na Figura 25 pode-se observar que o amido modificado puro apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 2\%$ ) característico de perda de umidade, correspondente ao pico endotérmico de 88°C, um segundo evento térmico entre 250°C e 410°C ( $\Delta m = 75\%$ ), correspondente a pico exotérmico de 357°C e um terceiro evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo do amido modificado é observado na faixa de temperatura entre 410 e 500°C ( $\Delta m = 23\%$ ) correspondente ao pico exotérmico de 459°C (DTA).

De acordo com Aggarwall e Dollimore (1998), o tratamento térmico em amidos normalmente leva à sua despolimerização quando a temperatura aplicada excede os 300°C. O amido passa por uma série de alterações irreversíveis: num primeiro momento a alteração estrutural leva o polímero à formação de pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas ainda, a despolimerização das macromoléculas levam à formação de levoglucosana, furfural, produtos de baixa massa molecular e voláteis, enfim, produtos carbonáceos (cinzas).

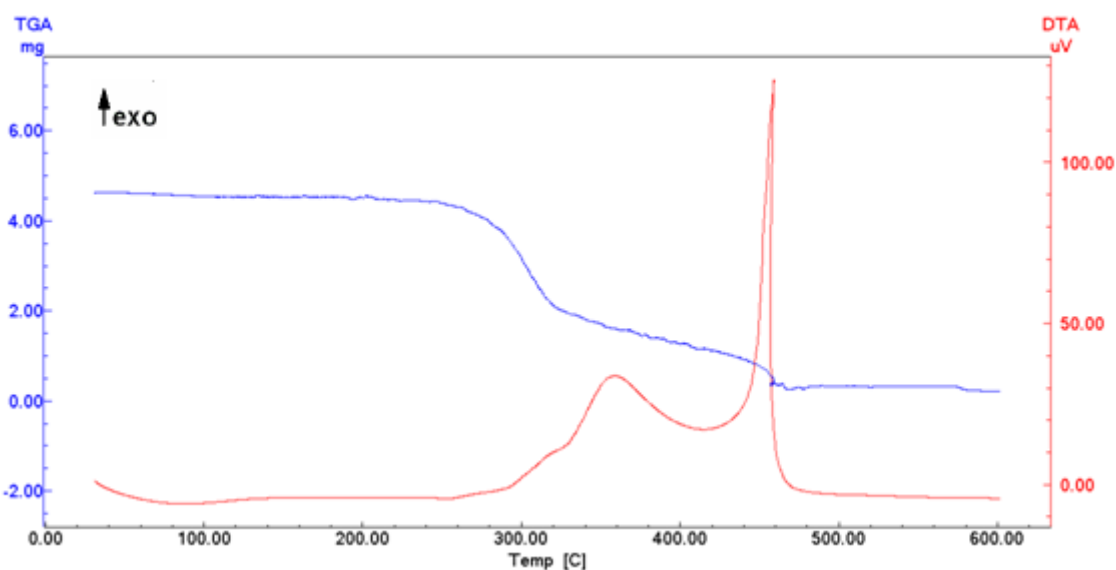


Figura 25 - Curva termogravimétrica de amido modificado puro em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 26 pode-se observar que a maltodextrina pura apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 2\%$ ) característico de perda de umidade, correspondente ao pico endotérmico de 80°C, um evento entre 200°C e 440°C ( $\Delta m = 72\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 358°C e um terceiro evento, relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da maltodextrina é observado na faixa de temperatura entre 440°C e 520°C ( $\Delta m = 26\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 494°C (DTA).

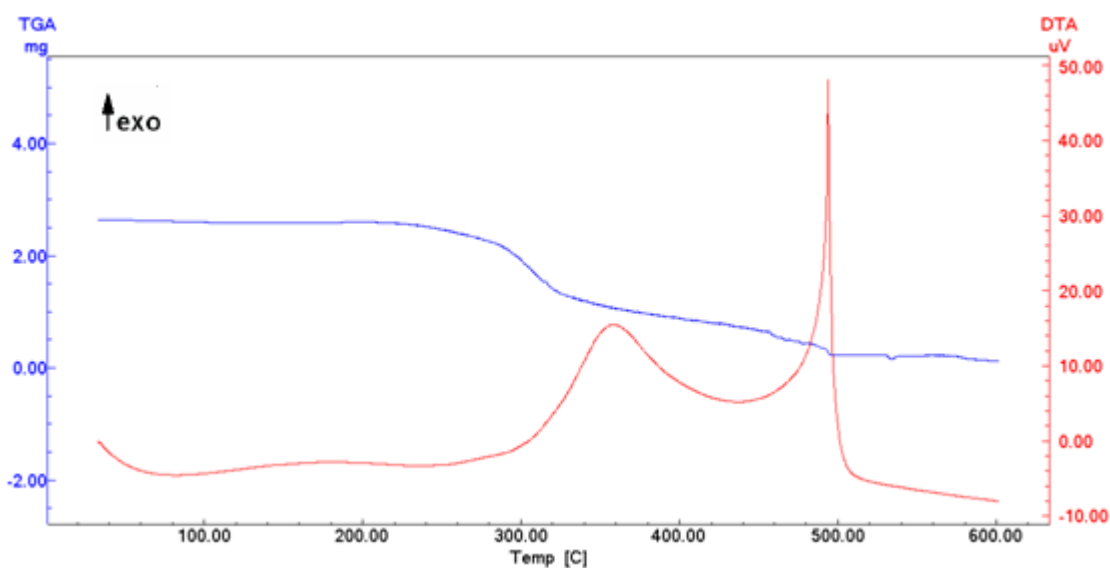


Figura 26 - Curva termogravimétrica de maltodextrina pura em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).



Na Figura 27 pode-se observar que o alginato de sódio puro apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 15\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico de 70°C, um segundo evento entre 200°C e 300°C ( $\Delta m = 35\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 258°C atribuído a primeira etapa de decomposição térmica e um terceiro evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo do alginato de sódio é observado na faixa de temperatura entre 300 e 500°C ( $\Delta m = 15\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 354°C (DTA). O restante (35 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

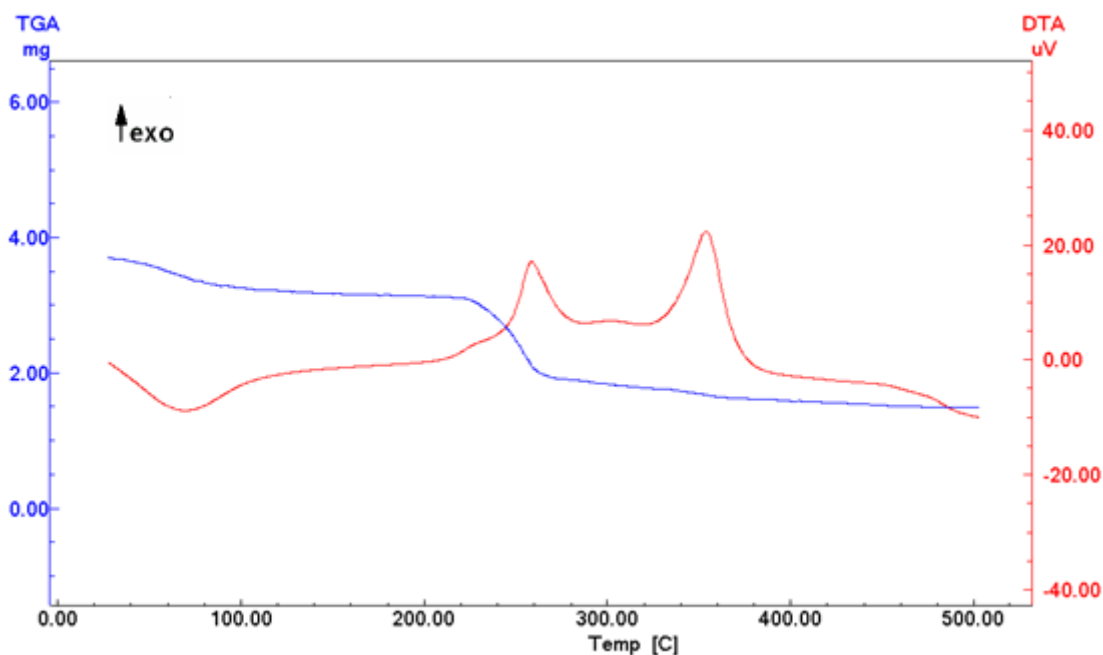


Figura 27 - Curva termogravimétrica de alginato de sódio puro em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 500°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 28 pode-se observar que a amostra A1 apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 10\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 66°C, um segundo evento entre 208°C e 435°C ( $\Delta m = 75\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 352°C, e um terceiro evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da amostra A1 é observado na faixa de temperatura entre 435 e 496°C ( $\Delta m = 15\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 480°C (DTA). O restante (15 %) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

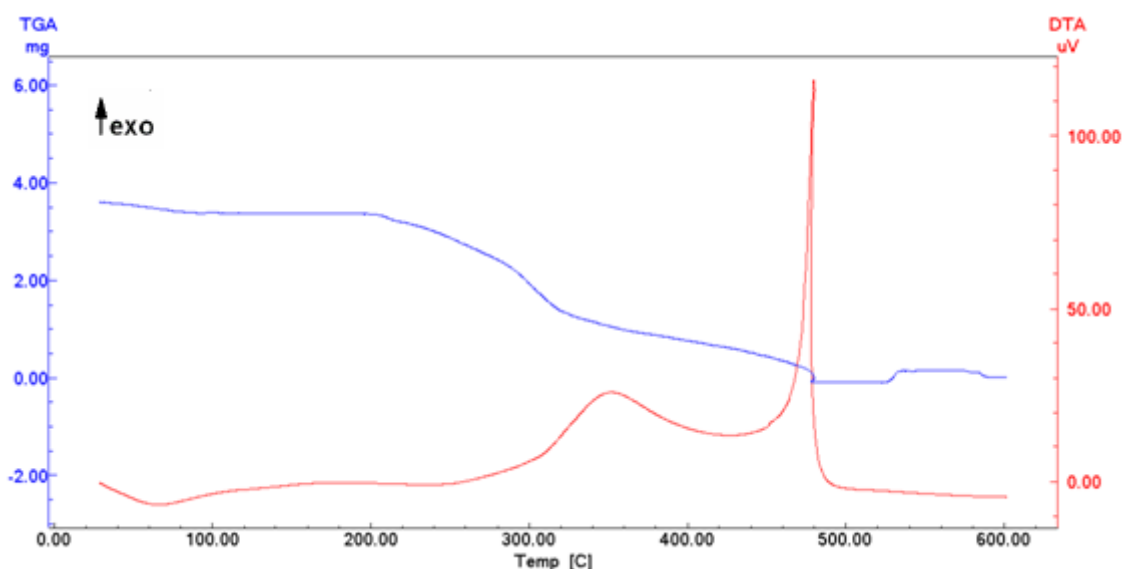


Figura 28 - Curva termogravimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com maltodextrina e amido modificado obtida por spray dryer(amostra A1) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 29 pode-se observar que a amostra A1B apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 10\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 91°C, um segundo evento entre 208°C e 435°C ( $\Delta m = 75\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 362°C, e um terceiro evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da amostra A1 é observado na faixa de temperatura entre 435°C e 496°C ( $\Delta m = 15\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 478°C (DTA).

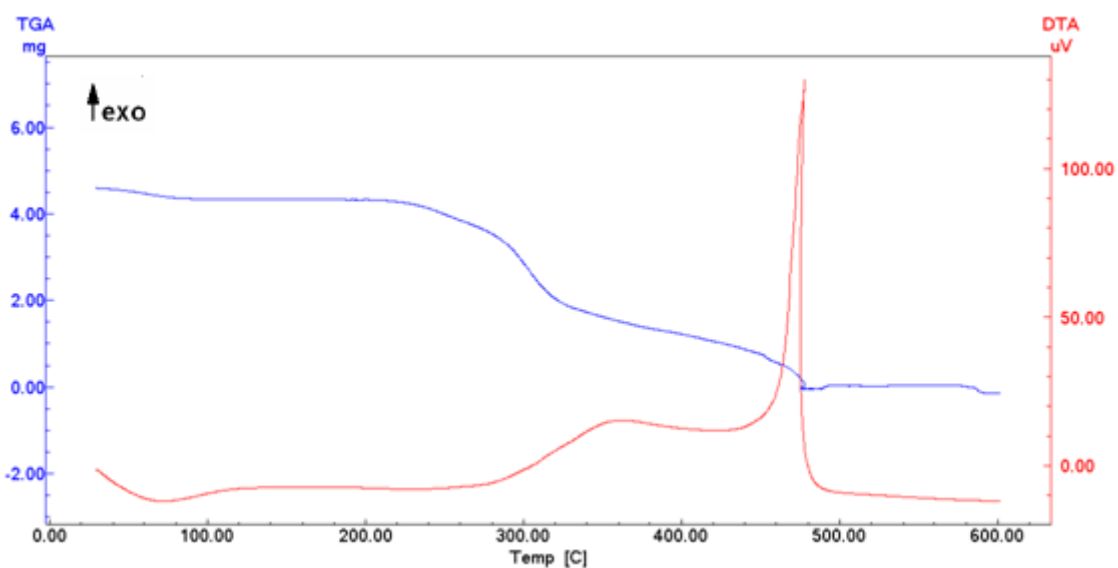


Figura 29 - Curva termogravimétrica de microesferas de maltodextrina e amido modificado obtida por *spray dryer* (amostra A1B) em atmosfera de ar sintético (10°C/min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 30 pode-se observar que a amostra A2 apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 3\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 75°C, um evento entre 149°C e 219°C ( $\Delta m = 19\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 184°C, um terceiro evento entre 219°C e 273°C ( $\Delta m = 33\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 239°C, e um quarto evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da amostra A2 é observado na faixa de temperatura entre 273 e 380°C ( $\Delta m = 19\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 316°C (DTA). O restante (26%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

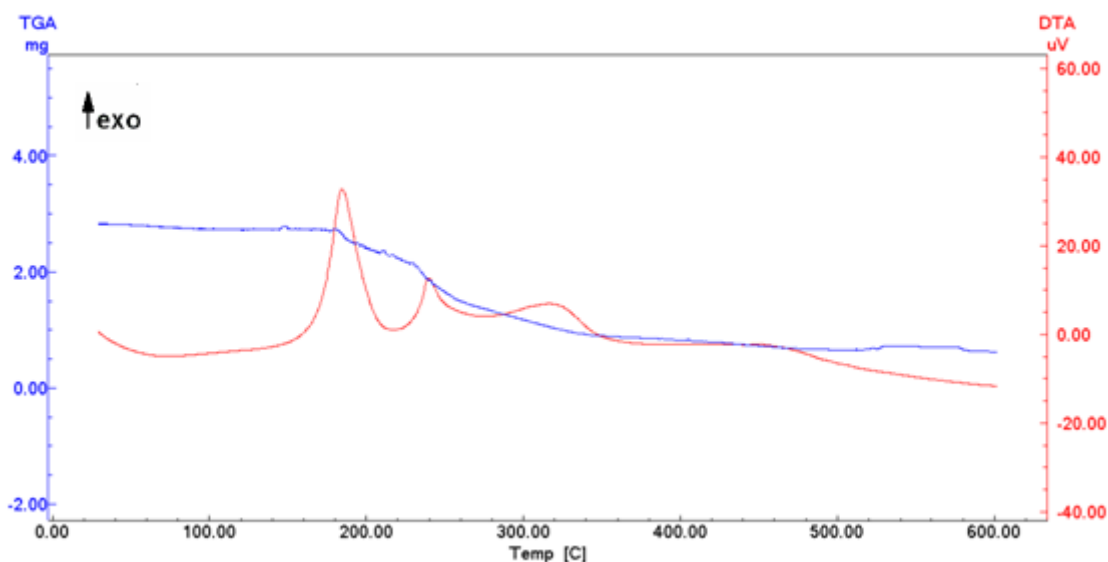


Figura 30 - Curva termogravimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por *spray dryer* (amostra A2) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 31 pode-se observar que a amostra A2B apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 3\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 72°C, um evento entre 157°C e 224°C ( $\Delta m = 12\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 191°C, um terceiro evento entre 224°C e 286°C ( $\Delta m = 26\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 245°C, e um quarto evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da amostra A2B é observado na faixa de temperatura entre 286°C e 380°C ( $\Delta m = 13\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 320°C (DTA). O restante (46%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

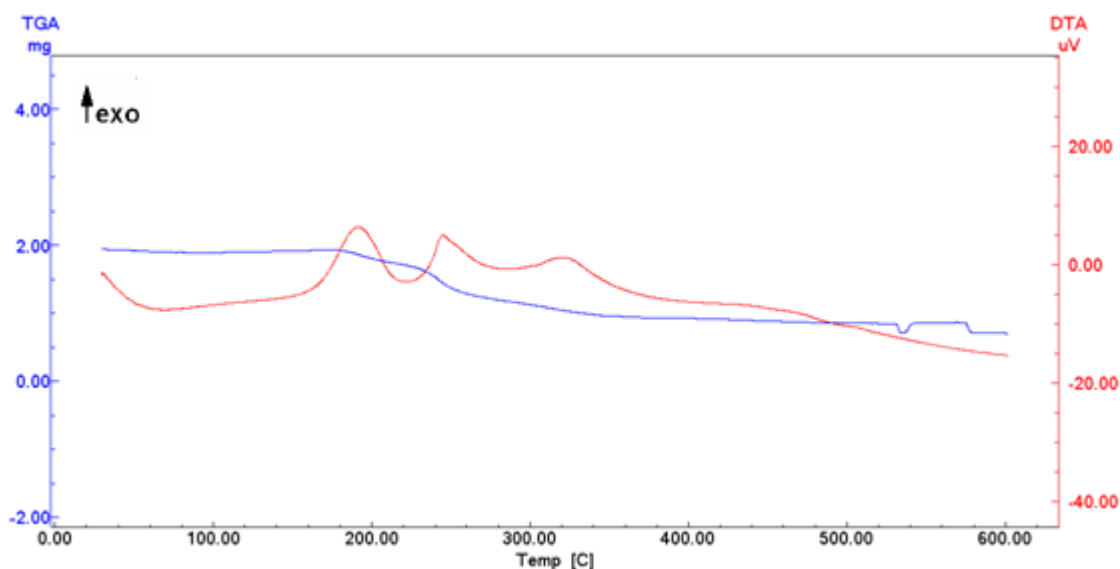


Figura 31 - Curva termogravimétrica de microesferas de alginato de sódio obtida por *spray dryer* (amostra A2B) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 32 pode-se observar que a amostra C1 apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 6\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 69°C, um evento entre 100°C e 290°C ( $\Delta m = 32\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 280°C, um terceiro evento entre 290°C e 500°C ( $\Delta m = 34\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 492°C e um quarto evento entre 500°C e 600°C ( $\Delta m = 9\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 597°C (DTA). O restante (19%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

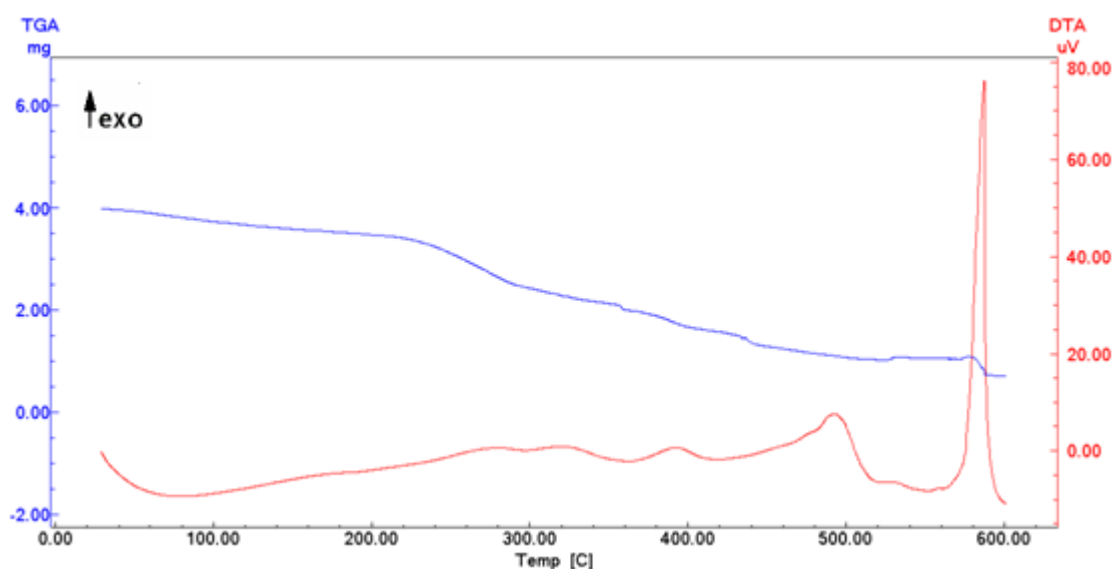


Figura 32 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com CaCl<sub>2</sub> 0,5% (amostra C1) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 33 pode-se observar que a amostra C1B apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 3\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 85°C, um evento entre 108°C e 209°C ( $\Delta m = 5\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 209°C, um terceiro evento entre 209°C e 437°C ( $\Delta m = 41\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 284°C e um quarto evento entre 437°C e 541°C ( $\Delta m = 51\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 514°C (DTA).

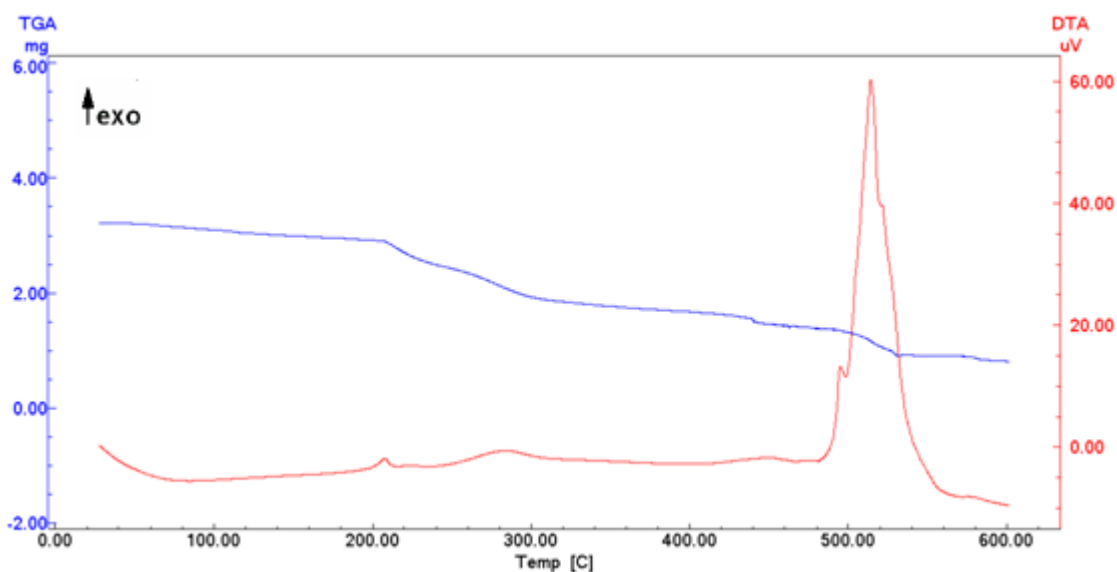


Figura 33 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  0,5% (amostra C1B) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 34 pode-se observar que a amostra C2 apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 13\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 68°C, um evento entre 100°C e 290°C ( $\Delta m = 27\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 190°C, um terceiro evento entre 290°C e 458°C ( $\Delta m = 16\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 414°C e um quarto evento entre 458°C e 600°C ( $\Delta m = 10\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 499°C (DTA). O restante (34%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

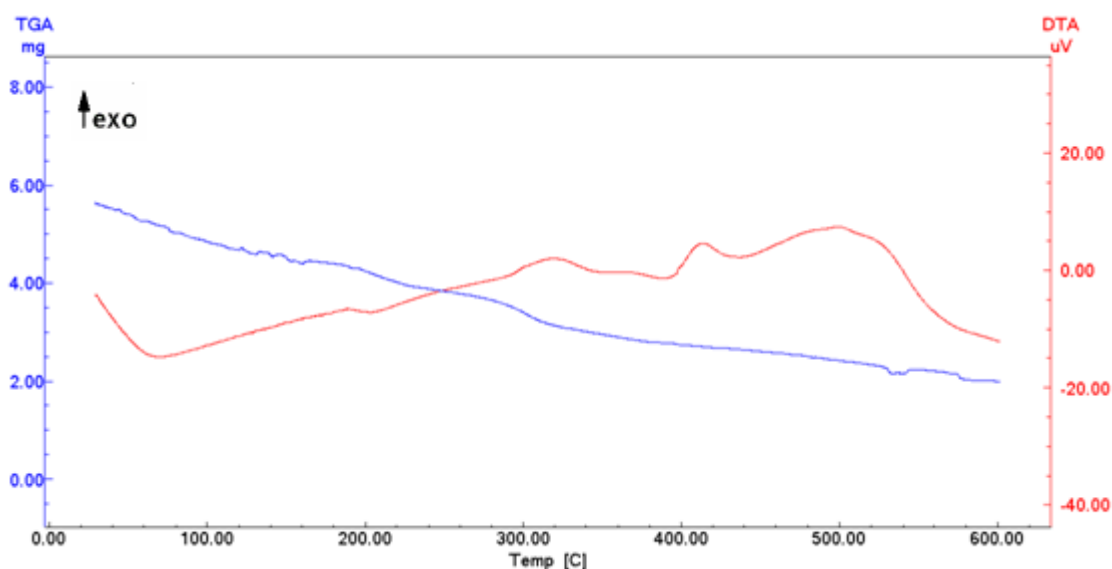


Figura 34 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  2,0% (amostra C2) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).



Na Figura 35 pode-se observar que a amostra C2B apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 14\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 69°C, um evento entre 100°C e 292°C ( $\Delta m = 26\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 196°C, um terceiro evento entre 292°C e 444°C ( $\Delta m = 18\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 408°C e um quarto evento entre 444°C e 600°C ( $\Delta m = 16\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 463°C (DTA). O restante (26%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

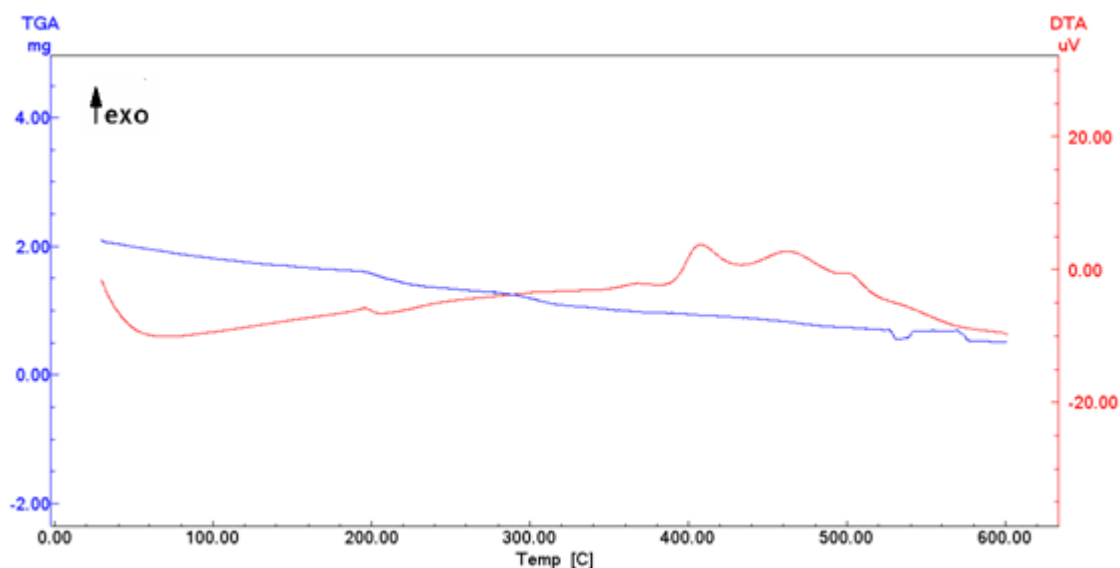


Figura 35 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  2,0% (amostra C2B) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 36 pode-se observar que a amostra C3 apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 4\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 84°C, um evento entre 100°C e 377°C ( $\Delta m = 39\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 283°C, um terceiro evento entre 377°C e 527°C ( $\Delta m = 13\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 378°C e um quarto evento entre 563°C e 600°C ( $\Delta m = 10\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 594°C (DTA). O restante (34%) é resultado de materiais que não conseguiram volatilizar na temperatura final de análise (600 °C), tais como as cinzas.

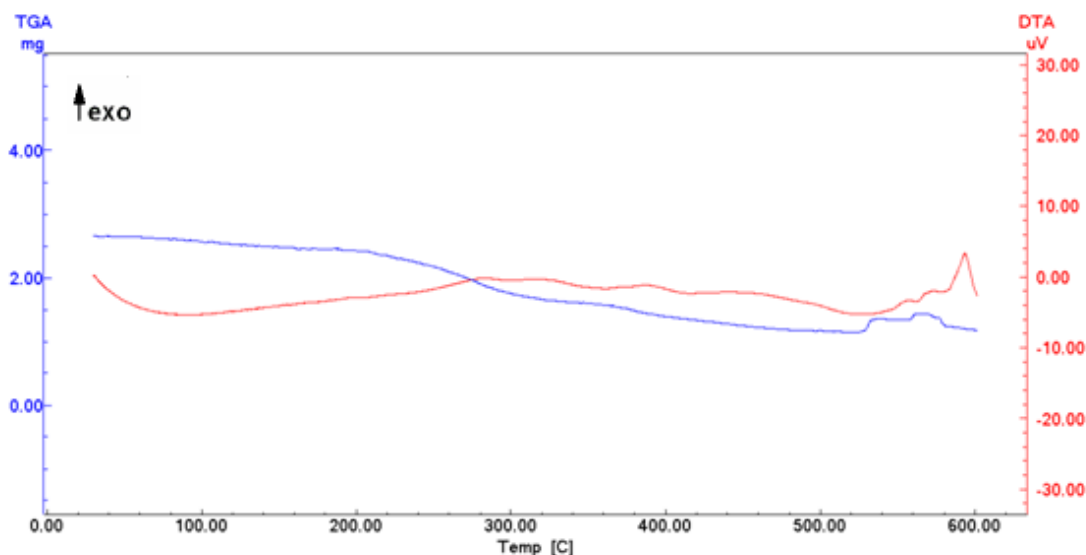


Figura 36 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% (amostra C3) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 37 pode-se observar que a amostra C3B apresenta quatro eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 8\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 68°C, um segundo evento entre 100°C e 308°C ( $\Delta m = 39\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 292°C, um terceiro evento entre 308°C e 538°C ( $\Delta m = 12\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 539°C e um quarto evento relativo à etapa de decomposição do material carbonáceo da amostra C3B é observado na faixa de temperatura entre 532°C e 600°C ( $\Delta m = 13\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 563°C (DTA).

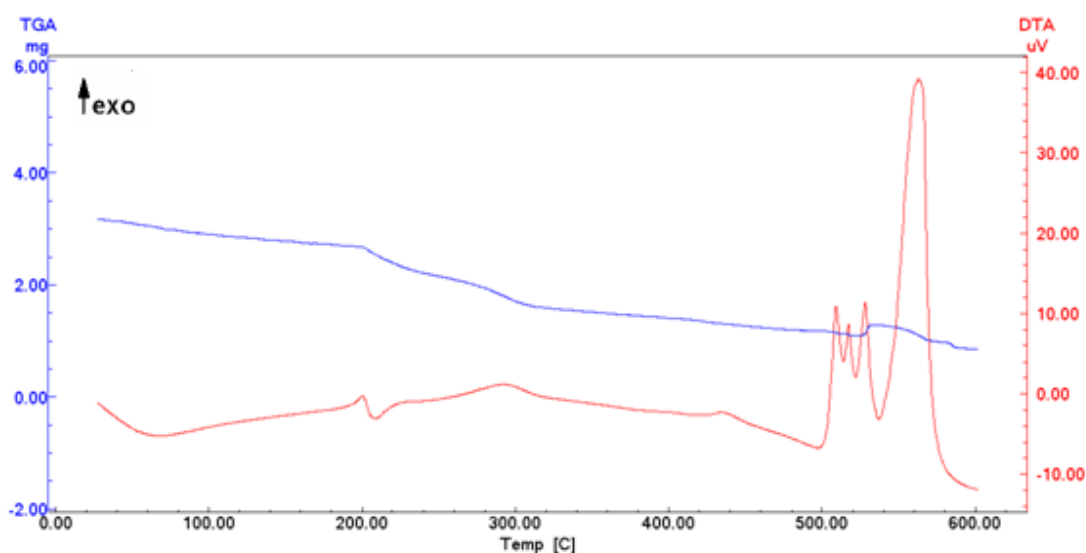


Figura 37 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% (amostra C3B) em atmosfera de ar sintético (10°C/ min, 100 mL/min, 30 - 600°C, variação da massa versus temperatura).

Na Figura 38 pode-se observar que a amostra C7 apresenta três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 30°C e 100°C ( $\Delta m = 60\%$ ) característico da eliminação de umidade, correspondente ao pico endotérmico (desidratação) de 86°C, um evento entre 200°C e 479°C ( $\Delta m = 32\%$ ), correspondente ao pico exotérmico (degradação) de 326°C e um terceiro evento entre 534°C e 600°C ( $\Delta m = 8\%$ ), correspondente ao pico exotérmico de 547°C (DTA).

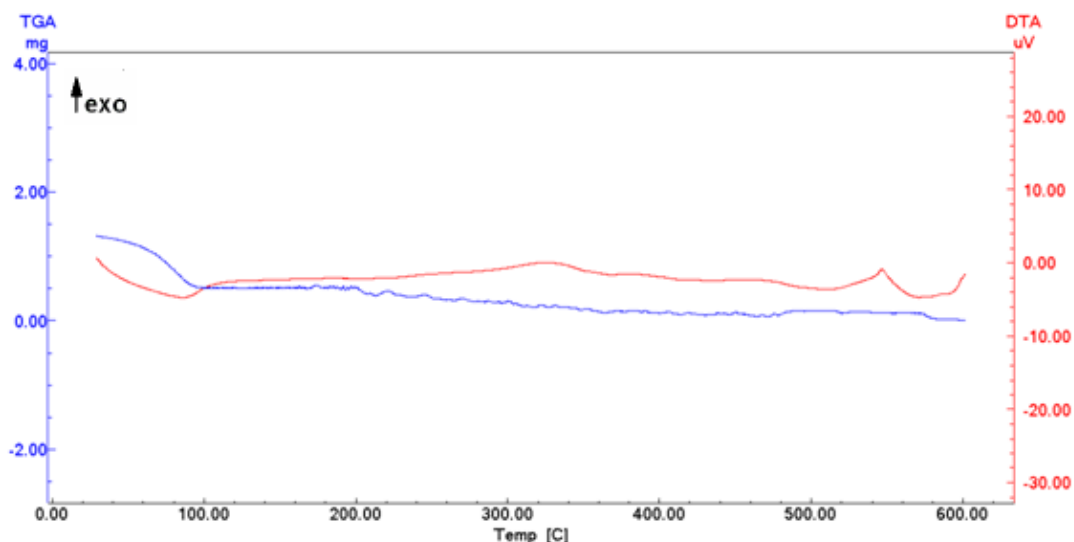


Figura 38 - Curva termogravimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtida por coacervação reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% in natura (sem secagem) (amostra C7) em atmosfera de ar sintético ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $100\text{ mL}/\text{min}$ ,  $30 - 600^\circ\text{C}$ , variação da massa versus temperatura).

Após análise da Tabela 6 e das curvas termogravimétricas obtidas pode-se verificar que na análise térmica para o OE puro, a sua decomposição foi na faixa de  $30$  a  $100^\circ\text{C}$ . Quando microencapsulado com maltodextrina e amido modificado por *spray dryer*, a temperatura de decomposição aumentou para a faixa de  $208$  a  $480^\circ\text{C}$ , para a microencapsulação com alginato de sódio por coacervação e seco em estufa também aumentou a faixa de temperatura para  $100$  a  $600^\circ\text{C}$ , indicando que as microcápsulas aumentaram a estabilidade térmica do OE. Já para as micropartículas sem processo de secagem, a faixa de temperatura de degradação manteve seu início em  $30^\circ\text{C}$ , apenas estendendo o final para  $600^\circ\text{C}$  (Figura 38).

O método de obtenção das microesferas por *spray dryer* não influenciou na estabilidade térmica dos polímeros puros: amido modificado (Figura 25) e maltodextrina (Figura 26). Comparando-se com a Figura 28, microesferas de OE

com amido modificado, maltodextrina por *spray dryer* – amostra A1 não houve diferença nos eventos térmicos observados nas curvas termogravimétricas.

Comparando-se as Figuras 28 (amostra A1, microesferas de OE com amido modificado e maltodextrina por *spray dryer*) e Figura 29 (amostra A1B, microesferas de amido modificado e maltodextrina por *spray dryer*) não houve alteração da estabilidade térmica.

No entanto, quando foi utilizado alginato de sódio por *spray dryer*, amostra A2B (Figura 31) houve modificação em relação ao alginato de sódio puro (Figura 27). Observou-se um evento a mais na faixa de temperatura entre 160°C e 210°C quando da formação da microesfera.

No método de coacervação adaptado por bomba peristáltica com concentração variando de  $\text{CaCl}_2$  (0,5%; 1,0% e 2,0%) (Figuras 32, 36 e 34, respectivamente) observou-se que com o aumento da concentração manteve-se o perfil da curva termogravimétrica mas, diminuiu a intensidade do evento térmico. As degradações ocorreram em faixas de temperatura próximas.

Comparando as microcápsulas com óleo essencial de laranja e sem óleo por coacervação e com variação de  $\text{CaCl}_2$ , as concentrações de 0,5% apresentaram um evento térmico a mais quando o óleo estava presente. As demais curvas termogravimétricas com outras concentrações de  $\text{CaCl}_2$  (1,0% e 2,0%) não apresentaram alteração de estabilidade térmica.

Observando-se as Figuras 24 (OE), Figura 38 (amostra C7, microcápsulas de OE com alginato de sódio coacervadas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% sem secagem) e Figura 36 (amostra C3, microcápsulas de OE com alginato de sódio coacervadas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% seca em estufa) verifica-se que o processo de secagem deslocou o evento térmico (de degradação) da temperatura de 100°C para uma faixa acima de 200°C. O processo de secagem é uma etapa importante para proteger termicamente o óleo essencial de laranja.

#### 4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As temperaturas dos eventos térmicos, obtidos das curvas de DSC, são definidas como as temperaturas de pico ( $T_p$ ). As curvas típicas são mostradas nas Figuras 39 a 46. A Tabela 7 contém os valores obtidos para temperatura de pico ( $T_p$ ) para as análises de DSC do óleo essencial de laranja, das microesferas com maltodextrina e amido modificado obtidas por *spray dryer* (A1, A1B), das microesferas com alginato de sódio obtidas por *spray dryer* (A2, A2B), das microcápsulas com alginato de sódio coacervadas adaptadas com atomização (B, BB), das microcápsulas coacervadas adaptadas com bomba peristáltica, reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1% seca em estufa (C3, C3B), das microcápsulas coacervadas adaptadas com bomba peristáltica, reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1% cobertas com uma película de amido modificado e secas em dessecador a vácuo (C6) e das misturas físicas: amido modificado e maltodextrina; alginato de sódio, amido modificado e óleo essencial de laranja. As amostras A2, A2B, C3 e C3B foram realizadas em atmosfera de ar sintético e de nitrogênio. As amostras com a letra B não contém óleo essencial de laranja, são os controles, como já mencionado.

Tabela 7 – Temperatura de pico para as análises de DSC do óleo essencial de laranja puro, das micropartículas e das misturas físicas dos polímeros

Amostra	Ar sintético (°C)	Nitrogênio (°C)
Óleo essencial de laranja	x	183
A1	x	182
A1B	x	122
A2	169	159
A2B	163	171
B	x	172
BB	x	174
C3	176	178
C3B	171	181
C6	x	95
MF: amido modificado e maltodextrina	x	125
MF: alginato de sódio, amido modificado e OE	x	153

MF: mistura física

Na Figura 39 pode-se observar que o óleo essencial de laranja apresenta um pico endotérmico a 183,9°C, correspondente ao processo de evaporação. No trabalho de Martins *et al.* (2011) o óleo essencial de laranja na análise por calorimetria exploratória diferencial apresentou um pico endotérmico a 179°C, apresentando também apenas uma fase de mudança (evaporação).

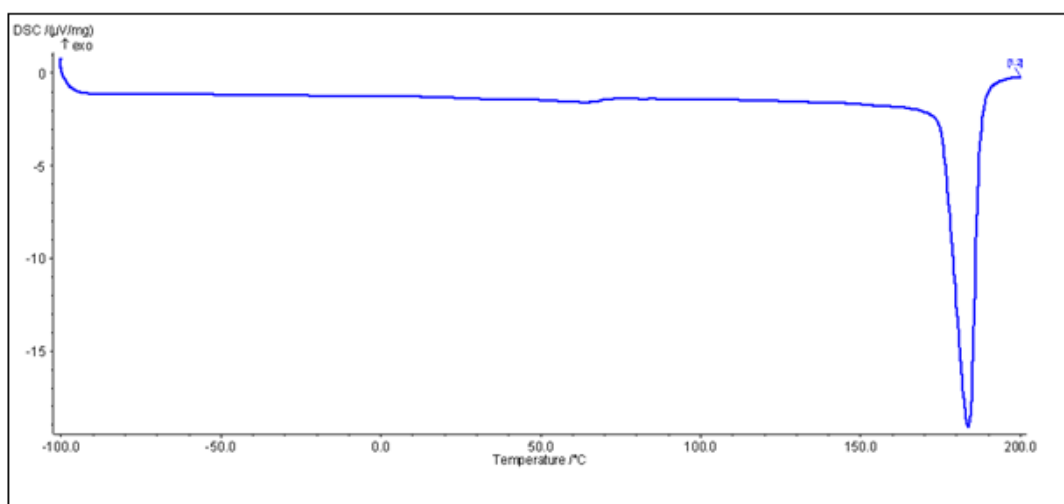


Figura 39- Curva calorimétrica de óleo essencial de laranja puro em atmosfera de nitrogênio (10°C/ min, 50 mL/min, -100°C a 200°C, variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

Comparando a curva calorimétrica de microesferas de amido modificado e maltodextrina obtida por *spray dryer* com óleo (Figura 40a), sem óleo (Figura 40b) e com a mistura física de amido modificado e maltodextrina (Figura 40c) observa-se que a presença do óleo essencial de laranja interferiu no comportamento térmico das microesferas (amostra A1). A amostra A1B (Figura 40b) apresentou um evento endotérmico em 121,9°C e a mistura física (Figura 40c), um evento endotérmico em 125,1°C com comportamento térmico semelhante, enquanto para a amostra A1 (Figura 40a), o evento endotérmico mais significativo foi em 182°C com alteração do perfil calorimétrico. Comparando a Figura 40b e 40c verifica-se que o processo de obtenção das microesferas por *spray dryer* não interfere no comportamento térmico dos polímeros.

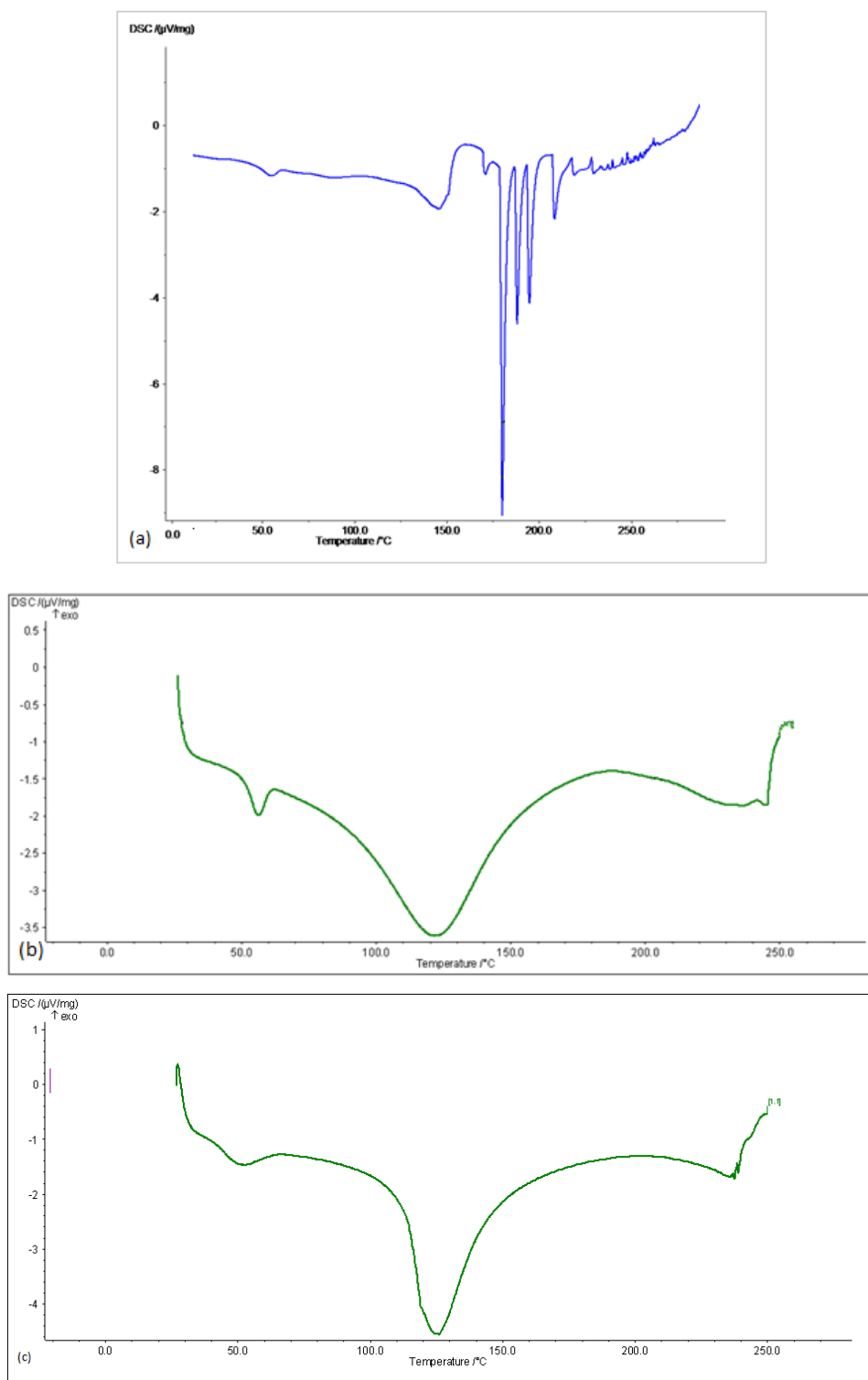


Figura 40- Curva calorimétrica de (a) microesferas de óleo essencial de laranja com amido modificado e maltodextrina obtidas pelo método de *spray dryer* (amostra A1) em atmosfera de nitrogênio, (b) microesferas de amido modificado e maltodextrina obtidas pelo método de *spray dryer* (amostra A1B) em atmosfera de nitrogênio e (c) mistura física de amido modificado e maltodextrina em atmosfera de nitrogênio (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 50 mL/min, 30 a 250 $^{\circ}\text{C}$ , variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).



Observando-se a Figura 41 e a Figura 42 verifica-se que para as microesferas de alginato obtidas de sódio por *spray dryer* com óleo essencial de laranja (Figura 41a e 41b) e sem óleo (Figura 42a e 42b) e em ambas as atmosferas: ar sintético (Figura 41a e 42a) e nitrogênio (Figura 41b e 42b), não houve alteração do comportamento térmico.

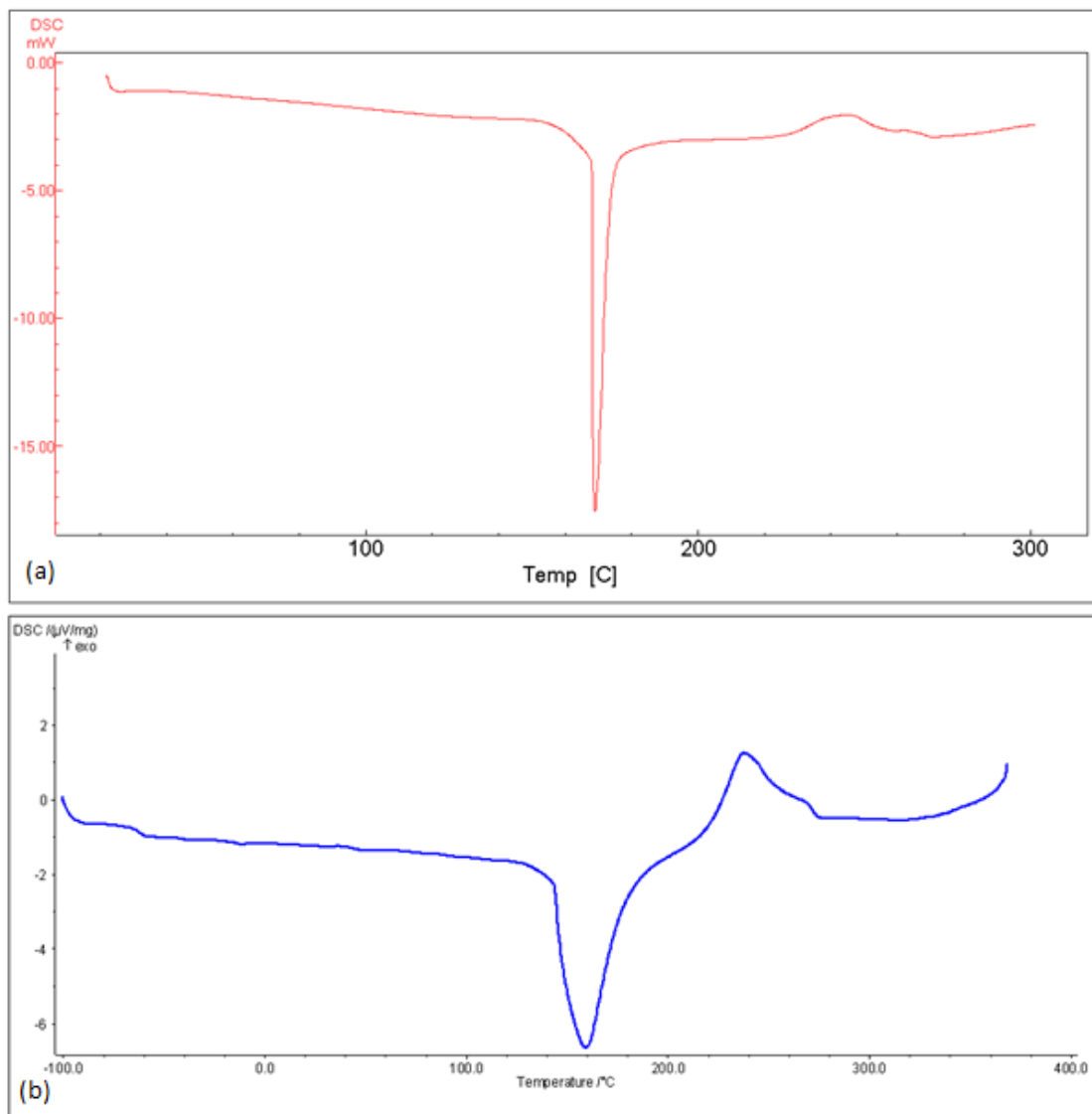


Figura 41 - Curva calorimétrica de microesferas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de *spray dryer* (amostra A2) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio (10°C/ min, 50 mL/min, 30 a 300°C, variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

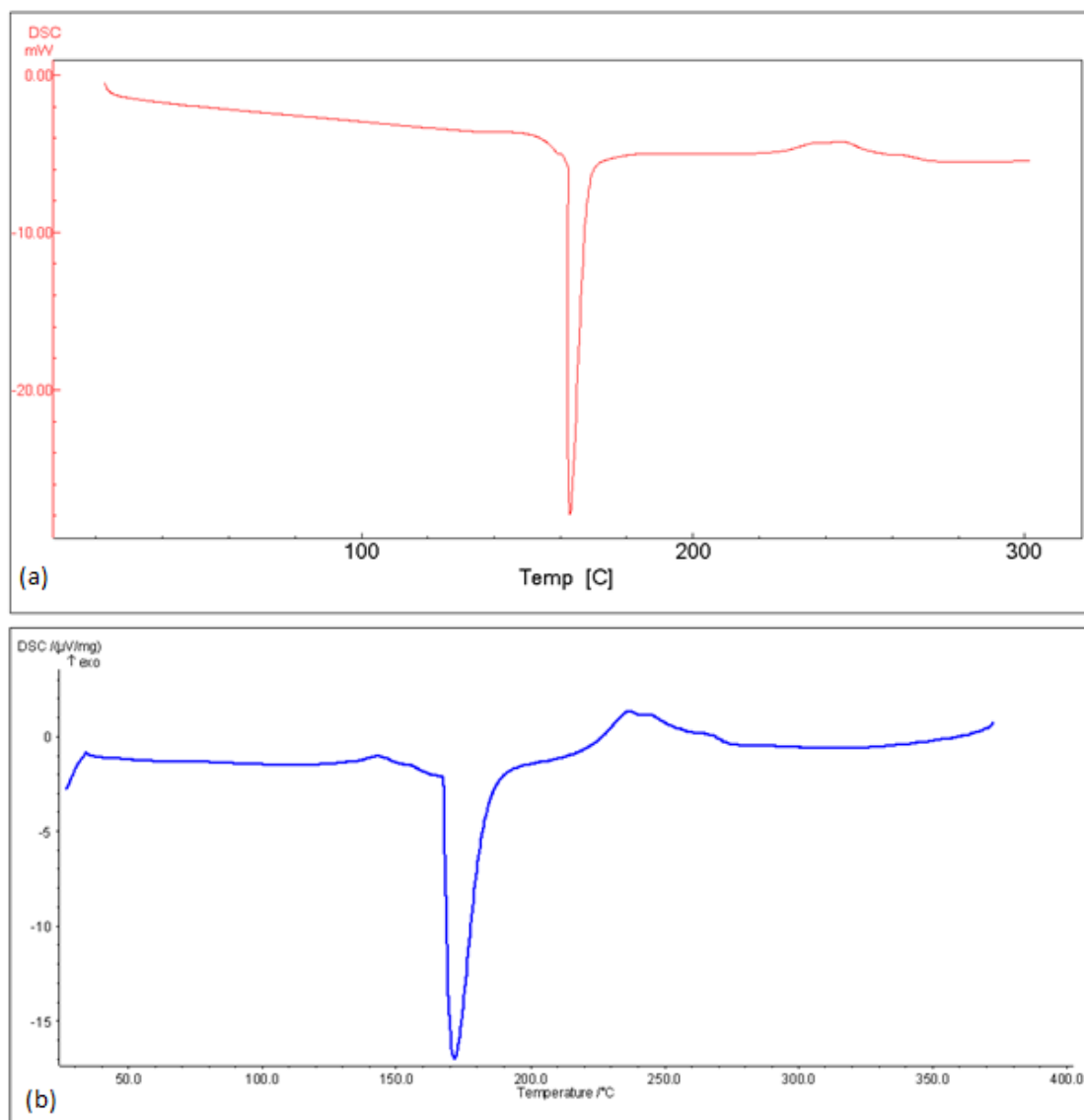


Figura 42 - Curva calorimétrica de microesferas de alginato de sódio obtidas pelo método de *spray dryer* (amostra A2B) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio (10°C/ min, 50 mL/min, 30 - 300°C, variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

Observando-se a Figura 43a e a Figura 43b verifica-se que o comportamento térmico foi semelhante para as microcápsulas de alginato de sódio obtidas por coacervação adaptada com atomização tanto para as amostras com óleo essencial de laranja quanto para as amostras controle.

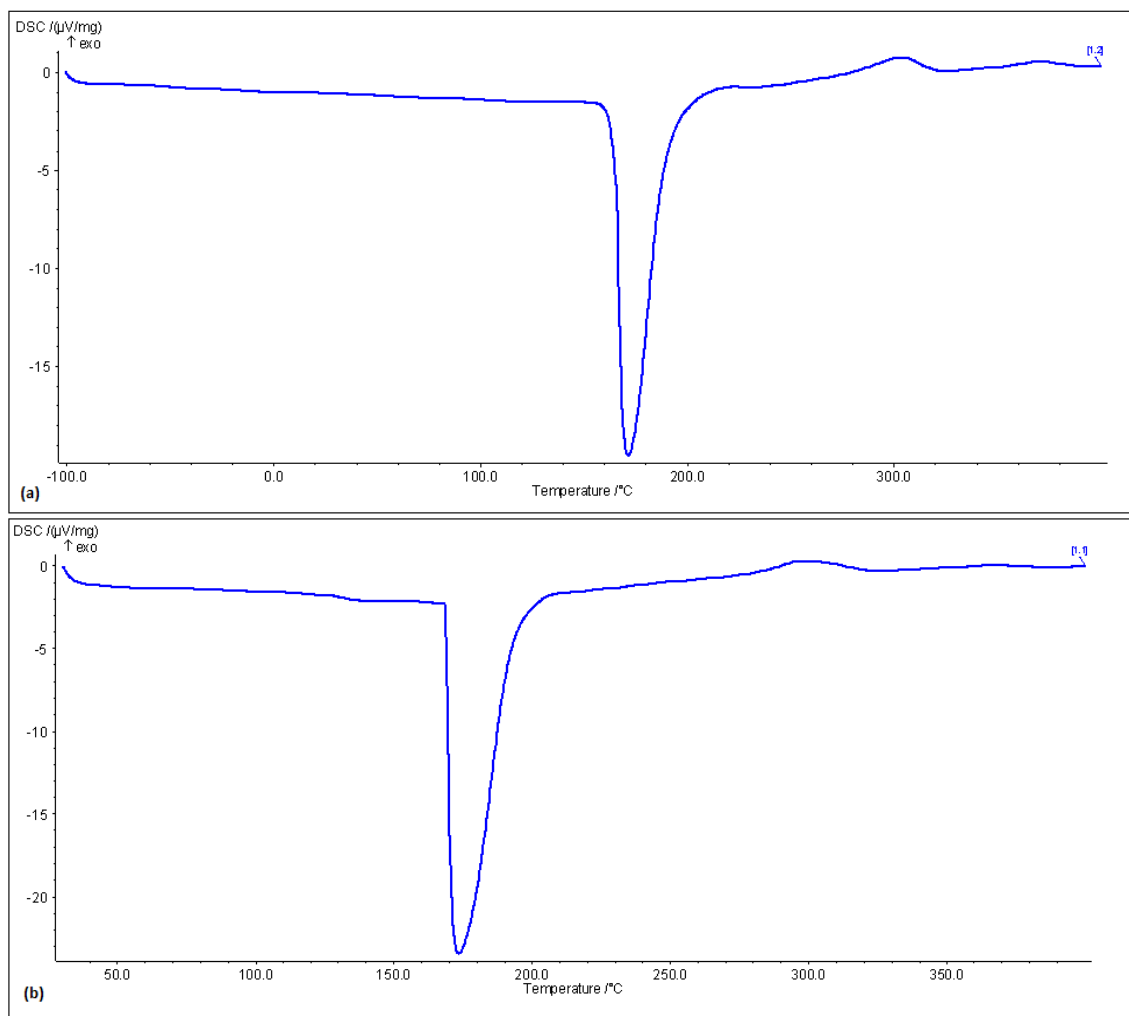


Figura 43 - Curva calorimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação adaptada com atomização em atmosfera de nitrogênio (a) com óleo essencial de laranja (amostra B), (b) sem óleo essencial de laranja (amostra BB) ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $50\text{ mL/min}$ ,  $30 - 300^{\circ}\text{C}$ , variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

Observando-se a Figura 44 e a Figura 45 verifica-se que o comportamento térmico foi igual para as microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1% com óleo essencial de laranja e sem óleo, tanto em atmosfera de ar sintético (Figura 44a e 45a) bem como em atmosfera de nitrogênio (Figura 44b e 45b).

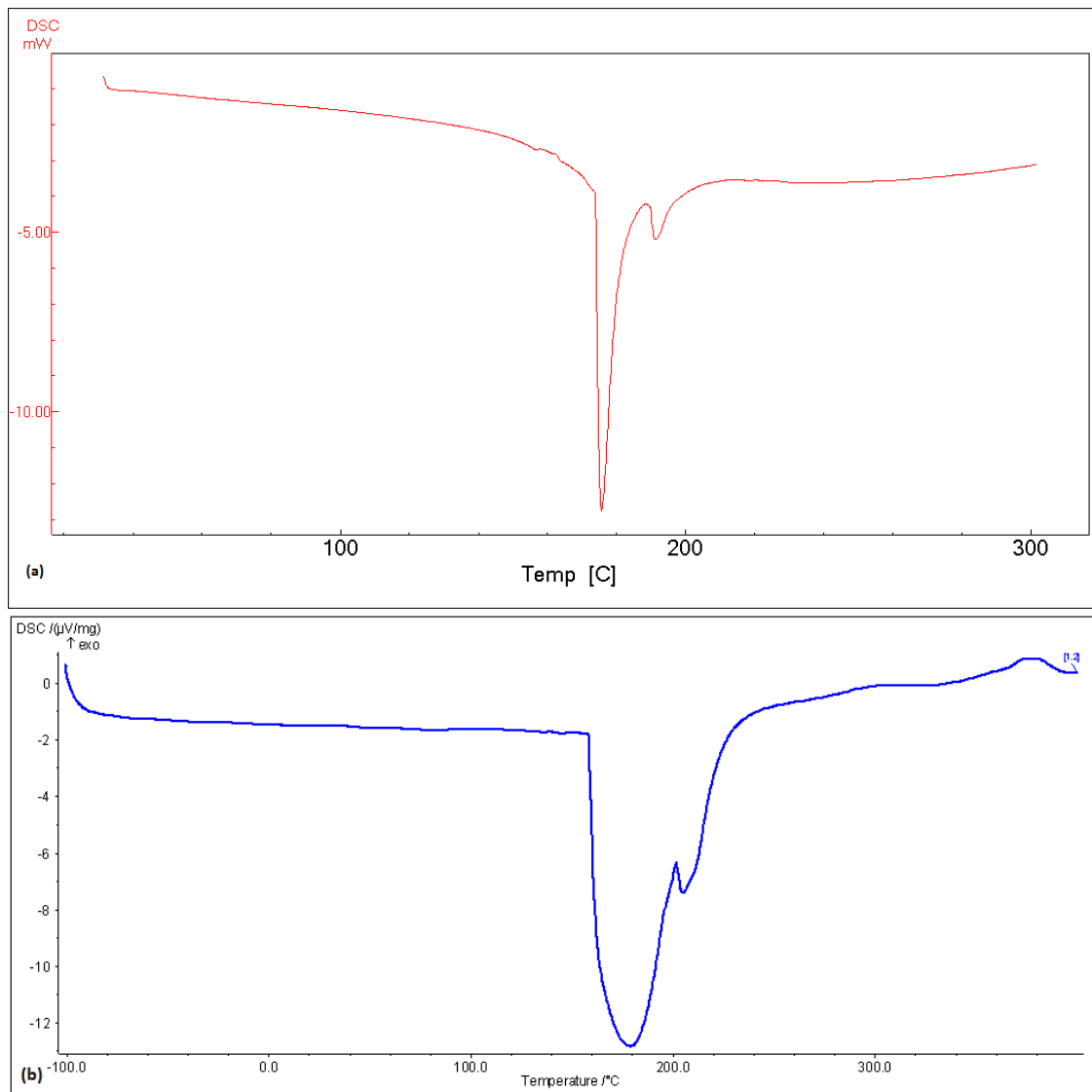


Figura 44 - Curva calorimétrica de microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% (amostra C3) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $50\text{ mL}/\text{min}$ ,  $30 - 300^\circ\text{C}$ , variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

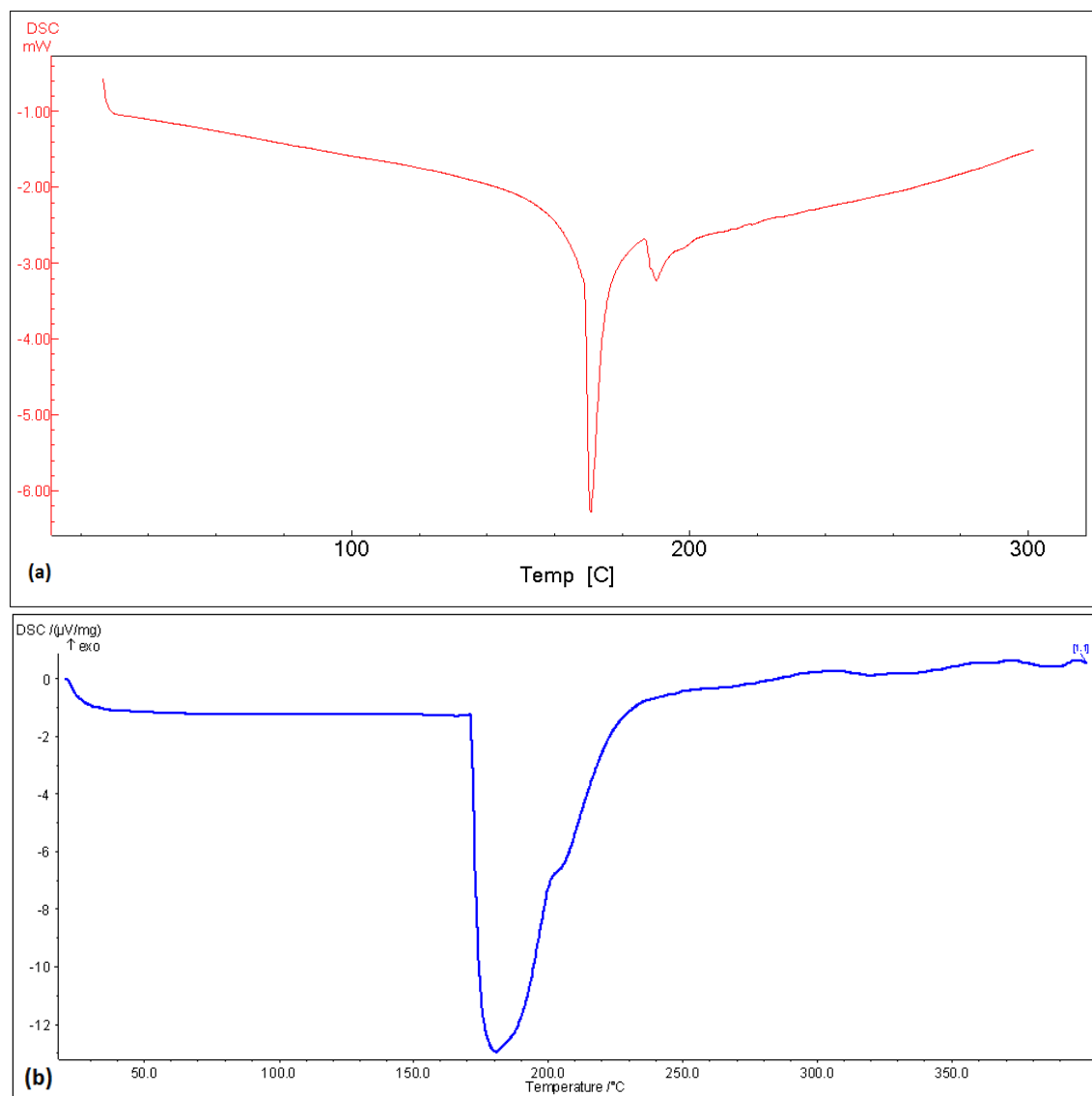


Figura 45– Curva calorimétrica de microcápsulas de alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% (amostra C3B) em atmosfera de (a) ar sintético, (b) nitrogênio ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $50\text{ mL}/\text{min}$ ,  $30 - 300^\circ\text{C}$ , variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

Comparando-se as microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio coacervadas e reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  1,0% e colocadas em banho de amido modificado (Figura 46a) com a mistura física de óleo, alginato de sódio e amido modificado (Figura 46b) observa-se que o comportamento térmico foi alterado para a amostra C6 (Figura 46a) observa-se um evento endotérmico em 95°C e segundo evento, exotérmico, em 265°C e 295°C e para a mistura física (Figura 46b), um evento endotérmico em 153°C e um evento exotérmico em 240°C. Portanto, como as amostras C3 e C3B (Figuras 44 e 45 respectivamente) não apresentaram alteração, conclui-se que na amostra C6 há alteração do comportamento térmico após secagem em estufa está relacionada com a presença do amido modificado.

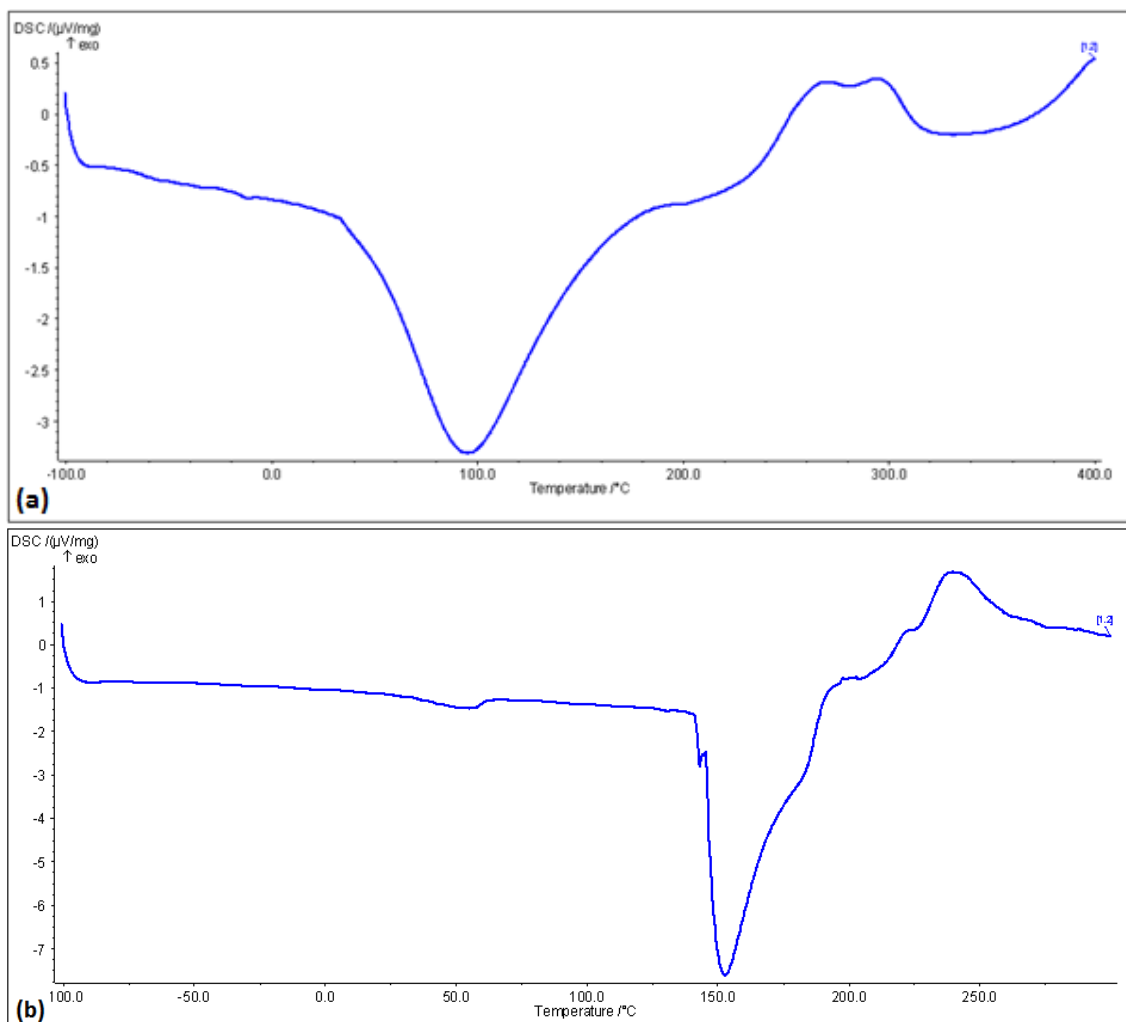


Figura 46– Curva calorimétrica de (a) microcápsulas de óleo essencial de laranja com alginato de sódio obtidas pelo método de coacervação e reticulada com  $\text{CaCl}_2$  1,0% e colocadas em banho de amido modificado (amostra C6) em atmosfera de nitrogênio e (b) mistura física de óleo essencial de laranja, alginato de sódio e amido modificado em atmosfera de nitrogênio (10°C/ min, 50 mL/min, 30 - 300°C, variação do fluxo de calor (u.a.) versus temperatura).

Observando-se as curvas calorimétricas verificou-se que os resultados não foram conclusivos em relação as alterações do comportamento térmico tanto do OE como dos polímeros e das micropartículas obtidas.

#### 4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A análise por difração de raios-x foi realizada com o objetivo de verificar as propriedades de cristalinidade dos polissacarídeos utilizados e das micropartículas que poderiam afetar a cinética de liberação do OE e a velocidade de degradação da matriz polissacarídica (CANEVAROLO JR., 2004).

A partir das análises de difração de raios-X, observou-se que as micropartículas apresentaram-se amorfas, ou seja, nenhuma região cristalina foi definida. Acredita-se que, como a secagem da amostra é rápida, não há tempo suficiente para que o óleo essencial presente nas amostras defina características cristalinas (Figura 47).

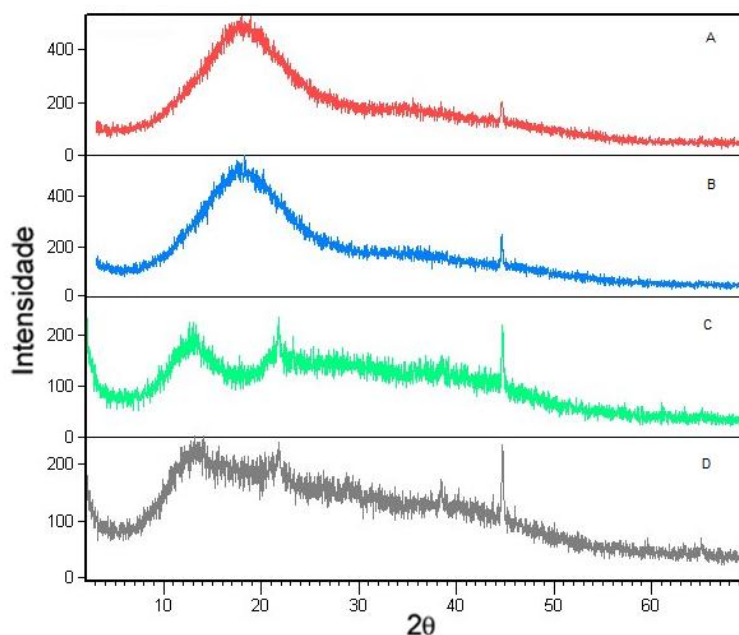


Figura 47– Difrátogramas para amostras obtidas por: spray drying – com amido modificado e maltodextrina - (a) microcápsulas com OE (amostra A1), (b) microcápsulas controle (amostra A1B) - e por coacervação – com alginato de sódio - (c) microcápsulas controle (C3B) e (d) microcápsulas com OE (C3).

Obs: o pequeno pico observado nos gráficos deve-se a difração do suporte da amostra.

#### 4.6 QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL NAS MICROPARTÍCULAS

A linearidade de resposta do detector foi verificada pelas curvas analíticas preparadas conforme descritas no item 3.4.5.4. Na Figura 48a e 48b estão representadas as curvas analíticas quando soluções padrão de óleo essencial de laranja foram analisadas por CG. A linearidade foi avaliada pelo coeficiente de correlação determinado pela regressão linear.

Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos da regressão linear dos dados experimentais estão de acordo com as normas estabelecidas pelo INMETRO que recomenda valores superiores a 0,90, indicando que existe uma resposta linear dos detectores na faixa de concentração trabalhada para o óleo essencial de laranja (INMETRO, 2003).

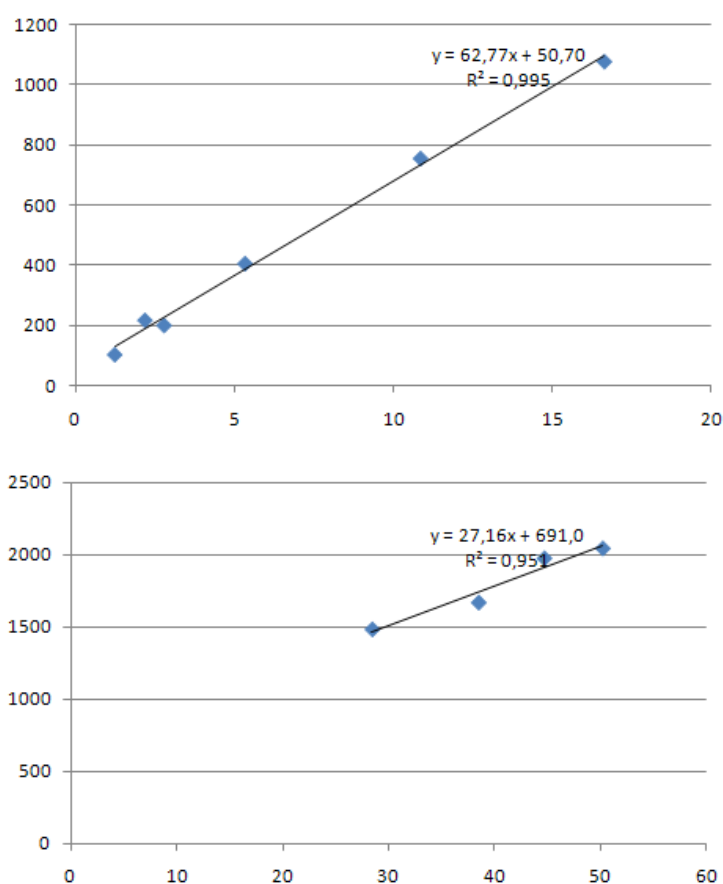


Figura 48– Curvas analíticas preparadas a partir de soluções padrão de óleo essencial de laranja. (a) Na faixa de concentração entre 1,0 e 17,0 µg L<sup>-1</sup> analisados por CG. Para doseamento do teor do OE microencapsulado com maltodextrina e amido modificado por *spray dryer*. (b) Na faixa de concentração de 28,0 a 51,0 µg L<sup>-1</sup> analisados por CG. Para doseamento do teor de OE microencapsulado com alginato de sódio por coacervação.



Com a concentração do OE final encontrado (por análise CG) e a concentração inicial nas micropartículas foi calculada a eficiência de encapsulação (E.E.), conforme item 3.4.5.5.

A Tabela 8 fornece dados referentes à concentração inicial e a concentração final de OE nas análises por cromatografia a gás, bem como a eficiência de encapsulação calculado para as microesferas de óleo essencial de laranja com amido modificado e maltodextrina obtidas por *spray dryer* (amostra A1), essas foram armazenadas em temperatura ambiente (30°C) por 10 meses; das microcápsulas de OE com alginato de sódio obtidas por coacervação e reticulada com CaCl<sub>2</sub> 1% secas em estufa (C3), essas foram armazenadas em temperatura ambiente (30°C) por 3 meses; das microcápsulas de OE com alginato de sódio obtidas por coacervação e reticulada com CaCl<sub>2</sub> 1% sem secagem (C7), essas foram armazenadas em duas formas distintas, em etanol e sem etanol, por 40 dias a -10°C.

Tabela 8 – Teor do óleo essencial nas micropartículas.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração OE Final %</b>	<b>Concentração OE Amostra (inicial) %</b>	<b>Eficiência de Encapsulação OE (E.E.) %</b>
A1	8,9704	9,0291	99,35%
A1 armazenada por 10 meses em temperatura de 30°C	8,9388	9,0000	99,32%
C3	41,4922	41,7040	99,49%
C3 armazenada por 5 meses em temperatura de 30°C	41,4882	41,7176	99,45%
C7	41,4962	41,7000	99,51%
C7 armazenada por 40 dias em temperatura de -10°C	8,6010	34,1205	25,21%
C7 armazenada por 40 dias em etanol em temperatura de -10°C	10,4032	32,4897	32,02%

As microesferas de amido modificado e maltodextrina (amostra A1) após 10 meses mantiveram o teor de óleo essencial retido.

As microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  na concentração de 1% e secas em estufa (amostra C3) após 5 meses mantiveram o teor de óleo essencial retido.

As microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  na concentração de 1% *in natura*, ou seja, sem secagem (amostra C7), após 40 dias de armazenagem tiveram uma queda no teor em torno de 70%.

A metodologia do *headspace* possibilitou utilizar uma quantidade reduzida de amostra (1g) e evitou perdas dos compostos voláteis, pois este processo está acoplado ao cromatógrafo a gás, viabilizando a quantificação do teor de óleo essencial retido nas micropartículas.

## 5. CONCLUSÕES

O óleo essencial de laranja teve sua composição determinada por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massa. Apresentando 96% de *d-limoneno*.

Para a determinação do teor do óleo essencial de laranja microencapsulado adaptou-se uma metodologia efetiva por extração em *headspace* acoplada ao cromatógrafo a gás.

As micropartículas de maltodextrina e amido modificado preparadas por *spray dryer*, resultaram em materiais esféricos ou quase esféricos, com baixa dispersão granulométrica, com granulometria média de 1,02  $\mu\text{m}$ . A eficiência de encapsulação verificada, para esse sistema, foi de 99,32%. Mesmo após 10 meses armazenados, essas mantiveram as concentrações de óleo essencial estáveis.

As micropartículas elaboradas com alginato de sódio por coacervação (reticuladas com  $\text{CaCl}_2$  na concentração de 1% e secas em estufa a 30°C) revelaram partículas esféricas, com superfície lisa e homogênea, com diâmetro médio elevado, quando comparada a metodologia acima, em torno de 780 $\mu\text{m}$ , devido ao calibre da agulha utilizada. Também foi observado valores elevados para a eficiência da encapsulação do ativo de 99,49%.

Pela análise termogravimétrica verificou-se o aumento da estabilidade termo-oxidativa do óleo pela presença da microcápsula polimérica independente do processo e do polímero utilizado. Essas análises, também, mostraram que o processo de secagem é uma etapa importante para proteger termicamente o óleo essencial de laranja.

Pela análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) observou-se um evento endotérmico por volta de 183°C para o OE.

Pela difração de raios-X verificou-se que as amostras não cristalizaram.

Através deste trabalho observou-se que, para obtenção de micropartículas de alginato de sódio para encapsulação do óleo essencial de laranja, os métodos por *spray drying* com atomização não são indicados.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhar com outros polímeros (como quitosana, por exemplo) e outras metodologias de microencapsulação ou nanoencapsulação (como inclusão em lipossomas, por exemplo) para o óleo essencial de laranja.

Usar as mesmas matrizes poliméricas e métodos de encapsulação deste trabalho para outros princípios ativos, menos voláteis, utilizando a liofilização como método de secagem.

Determinar a granulometria das micropartículas de alginato com granulometria a laser em equipamento que opera a seco, para não haver necessidade de turvar a amostra.

Definir metodologia para visualizar a microscopia da parede interna das microcápsulas de amido e maltodextrina obtidas por *spray dryer*.

Aperfeiçoar as análises térmicas das micropartículas, definindo por simulação a vida de prateleira das mesmas e comparar com a metodologia de *shelf life* convencional.

Aprofundar o estudo pelo TG/DTA para determinar a presença e quantidade de óleo nas micropartículas.

## REFERÊNCIAS

- ABURTO, L. C.; TAVARES, D. Q.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 45-48, 1998.
- AGGARWALL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis, **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1- 8, 1998.
- ALLEN, T. **Particle Size Measurement**, 4a. ed. Londres: Chapman and Hall, 1993.
- AMICI, E.; TETRADIS-MERIS, G.; TORRES, P.C.; JOUSSE, F. Alginate gelation in microfluidic channels. **Food Hydrocolloids**, v.22,p. 97-104, 2008.
- ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G. A. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology**, v.40, p.88-93, 1986.
- ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T., Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 23, p. 1-6, 2003.
- AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.
- BACHTSI, A. R.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C. Production of Oil-Containing Cross-linked Poly(vinyl alcohol) Microcapsules by Phase Separation: Effect of Process Parameters on the Capsule Size Distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, v.60, p. 9-20, 1996.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. G. Almidón. Definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W., **Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Editora da USP, p.646, 2006.
- BERTOLINI, A. C. **Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalool e citral microencapsulados em goma arábica por atomização**. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1999.
- BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of monoterpenes of encapsulated in gum arabic by *spry drying*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 2, p. 780 – 785, 2001.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.
- BRITO, J. O.; VITTI, A. M. S. **Óleo essencial de eucalipto**. Documentos Florestais n.17, USP, São Paulo, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CARVALHO FILHO, M. A. S. **Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto (escândio), no estado sólido**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2000.

CEREDA, M., VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p. 711, 2003.

COUMANS, W. J.; KERKHOF, P. J. A. M.; BRUIN, S. Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray drying and freeze drying. **Drying Technology**, v.12, n. 1 e 2, p. 99-149, 1994.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients, **Drying Technology Journal**, v. 23, p. 1361-1394, 2005.

ERTESVÁG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates, **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 85-91, 1998.

FARAGO, P. V.; RAFFIN, R. P.; POHLMANN, A. R.; GUTERRES, S. S.; ZAWADZKI, S. F. Physicochemical Characterization of a Hydrophilic Model Drug-Loaded PHBV Microparticles Obtained by the Double Emulsion/Solvent Evaporation Technique. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1298-1305, 2008.

FERRARINI, S. R.; GRAEBIN, C. S.; LIMBERGER, J.; CANTO, R. F. S.; DIAS, D. O.; ROSA, R. G.; MADEIRA, M. F.; EIFLER-LIMA, V. L. Synthesis of limonene  $\beta$ -amino alcohol derivatives in support of new antileishmanial therapies. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 103, n. 8, 2008.

FILHO, L. P. **Fracionamento de óleo de casca de laranja por dissolução em dióxido de carbono supercrítico e adsorção em sílica gel**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1999.

FINOTELLI, P. V. **Microencapsulação de vitamina antioxidante**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, p. 161–182, 1988.

GARGANO, A. C., **Estudo da atividade ansiolítica e sedativa do óleo essencial das cascas de frutos de espécies do gênero Citrus**. Dissertação de Mestrado, UNESP, São Paulo, 2007.

GEORGE, M.; ABRAHAM, E. T. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan – a review. **Journal of Controlled Release**, v.114, p.1-14, 2006.

GIRON, D. Applications of thermal analysis and coupled techniques in pharmaceutical industry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 335-357, 2002.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, p. 267-285, 1998.

GONSALVES, J. K. M. C.; COSTA, A. M. B.; DE SOUSA, D. P. ; CAVALCANTI, S. C. H.; NUNES, R. S. Microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, n. 11, 2009.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, p. 330–347, 2004.

HAMESTER, L.; DUNIN-ZUPANSKI, M.; KINDLEIN JÚNIOR, W.; ROLDO, L. **Caracterização e Aplicação de Microcápsulas de Macela em Peças Cerâmicas**. Porto Alegre, RS, 2006.

HORST, B. L. **Microencapsulação do corante natural antocianina em matriz polimérica de quitosana e quitosana/alginato através das técnicas de impregnação, coacervação e spray drying**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2009.

HSIEH, W. C.; CHANG, C. P.; GAO, Y. L. Controlled Release Properties of Chitosan Encapsulated Volatile Citronella Oil Microcapsules by Thermal Treatments. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 53, p. 209–214, 2006.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria. Análise Térmica Diferencial. Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2004.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria. Análise Térmica Diferencial. Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

JI, I.; SEETHARAMAN, K.; WHITE, P. J. Optimizing a small-scale corn starch extraction method for use in laboratory. **Cereal Chemistry**, v.1, n. 81, p. 55-58, 2004.

KING, A. H. Flavor encapsulation with alginates. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation**. Washington, DC: ACS, p. 122-125, 1988.

KING, A. H. Encapsulation of food ingredients: a review of available technology, focusing hydrocolloids. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: ACS, p. 8-25, 1995.

LEIMANN, F. V. **Microencapsulação de óleo essencial de capim-limão utilizando o processo de coacervação simples**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2008.

LERTSUTTHIWONG, P.; NOOMUN, K.; JONGAROONNGAMSABG, N.; ROJSITTHISAK, P. Preparation of alginate nanocapsules containing turmeric oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 209–214, 2008.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1–21, 2006.

MAIA, L. H. **Microencapsulação de lactoferrina bovina (bLF) por spray drying**. Tese de doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

MARTÍNEZ, H. F.; OSORIO-REVILLA, G.; GALLARDO-VELÁZQUEZ, T. **Optimal spray-drier encapsulation process of orange oil**. Proceedings of the 14th International Drying Symposium. São Paulo, v. A, p. 621-627, 2004.

MARTINS, P. F.; SBAITE, P.; BENITES, C. and MACIEL, M. R. W. Thermal characterization of orange, lemongrass, and basil essential oils. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 463-468, 2011.

MELO, S. A. B. V.; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Modelagem e simulação da desterpenação do óleo da casca de laranja com CO<sub>2</sub> supercrítico em modo semi-contínuo, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, 1997.

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. **Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 2006.

PAKDELA, H.; PANTEA, D.; ROY, C. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, n. 1, p. 91–107, 2001.

PARIZE, A. L. **Desenvolvimento de sistemas microparticulados e de filmes a base de quitosana e corante natural cúrcuma**. Tese de doutorado, UFSC. Florianópolis, 2009.

PENICHE, C.; HOWLAND, I.; CARRILLO, O.; ZALDIVAR, C.; ARGÜIELLES-MONAL, W. Formation and stability of shark liver oil loaded chitosan/calcium alginate capsules. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 865-871, 2004.

QI, Z. H.; XU, A. Starch-based ingredients for flavor encapsulation. **Cereal Foods World**, v. 44, n. 7, p. 460-465, 1999.

RÉ, M. J. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v. 16, p. 1195-1236, 1998.



- RÉ, M. I. Formulating drug delivery system by spray drying, **Drying Technology**, v. 24, p. 433 – 446, 2006.
- REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor encapsulation**. Washington, DC: ACS, p. 55-66, 1988.
- REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, v. 51, n. 3, p. 144-146, 149, 1991.
- REINECCIUS, G. A. Controlled release techniques in food industry. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: ACS, p. 8-25, 1995.
- RISH, S. J., Encapsulation: overview of uses and techniques. In: RISH, S. J., REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: ACS, 1995.
- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p. 1288-1294, 1990.
- SANTOS, A. C. A., SERAFINI, L. A., CASSEL, E. **Estudo de processos de extração de óleos essenciais e bioflavonóides de frutas cítricas**. Caxias do Sul: EDUCS, p. 19-29, 2003.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. Critical Review. **Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
- SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1 São Paulo, 2003.
- SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188 – 197, 2006.
- SMIDSRØD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 57, p. 263-274, 1974.
- SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 1, p. 107-114, 2005.
- SOUZA, T. C. R.; PARIZE, A. L.; BRIGHENTE, I. M. C.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. **Chitosan microspheres containing the natural urucum pigment**. *Journal of Microencapsulation*, v. 22(5), p. 511–520, 2005.

- SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, 2006.
- Thevenet, F. Acacia gums. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation**. Washington, DC: ACS, p. 37-44, 1988.
- TRINDADE, C. S. F.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. **Revisão: Microen- capsulação de ingredientes alimentícios**. Brazilian Journal of Food Technology, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.
- TRUBIANO, P. C.; LACOURSE, N. L. Emulsionstabilizing starches. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation**. Washington, DC: ACS, p. 45-54, 1988.
- VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, 2003.
- VALE, T. G.; MATOS F. J. A.; LIMA T. C. M.; VIANA G. S. B. Behavioral effects of essential oils from *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown chemotypes. **Journal Ethnopharmacology**, v. 167, p. 127-33, 1999.
- VALE, T. G.; FURTADO E. C.; SANTOS JR.; J. G.; VIANA G. S. B. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E.Brown. **Phytomedicine**, v. 9, p. 709-14, 2002.
- WAGNER, L. A.; WARTHESEN, J. J. Stability of spraydried encapsulated carrot carotenes. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.
- WATTS, P. J.; DAVIES, M. C.; MELIA, C. D. Microencapsulation using emulsification/solvent evaporation: an overview of techniques and applications. Critical Reviews. **Therapeutic Drug Carrier Systems**, v. 7, n. 3, p. 235-259, 1990.
- WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- YOO, S.; SONG, Y.; CHANGC, P.; LEE, H. G. Microencapsulation of tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 38, p. 25–30, 2006.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.46, p.179-184, 2001.